# Über Calciumferrithydrate

## Ein Beitrag zur Erhärtungstheorie der Portlandzemente

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-
Universität zu Berlin

Von
Hellmuth Hoffmann
zu Berlin

Tag der Promotion: 16. 10. 1935
Tag der mündlichen Prüfung: 6. 6. 1935

1935

Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2

271

# Über Calciumferrithydrate

## Ein Beitrag zur Erhärtungstheorie der Portlandzemente

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-
Universität zu Berlin

Von
Hellmuth Hoffmann
zu Berlin

Tag der Promotion: 16. 10. 1935
Tag der mündlichen Prüfung: 6. 6. 1935

1935

Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2

Referenten: Professor Dr. Bodenstein.
Professor Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# Inhaltsverzeichnis


Seite

I. Geschichtliche Einführung . . . . . 5
A. Einleitung . . . . . 5
B. Geschichtliches . . . . . 10
II. Experimenteller Teil . . . . . 19
A. Problemstellung . . . . . 19
B. Herstellung von Calciumferrithydraten durch Synthese . . . . . 20
1. Vorversuche . . . . . 20
2. Hauptversuche . . . . . 21
a) Rohstoffe und Lösungen . . . . . 21
b) Herstellung der Ferrithydrate . . . . 22
c) Untersuchung der Ferrithydrate . . . 26
α) Chemische Analyse . . . . . 26
β) Röntgenographische Untersuchung . 29
d) Zusammenfassung . . . . . 36
C. Die Reaktion zwischen den Calciumferriten und Wasser . . . . . 37
1. Theoretische Grundlagen . . . . . 38
a) Vollständiger Reaktionsablauf . . . . 38
α) Kristalline Umwandlungsprodukte . . 38
β) Amorphe Umwandlungsprodukte . . 39
b) Unvollständiger Reaktionsablauf . . . 40
2. Versuchsausführung . . . . . 43
a) Herstellung der Präparate . . . . . 43
b) Schüttelversuche mit Dicalciumferrit . . 44
α) Versuche mit Feinmehl von Dicalciumferrit . . . . . 45
β) Untersuchungen mit Grieß von Dicalciumferrit . . . . . 49
c) Schüttelversuche mit Tetracalcium-aluminatferrit . . . . . 58
d) Schüttelversuche mit Monocalciumferrit 65
III. Zusammenfassung . . . . . 66

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0111

# I. Geschichtliche Einführung

## A. Einleitung

Durch die Forschungen der letzten 20 Jahre haben wir ausreichende Kenntnis darüber erhalten, in welcher Bindung sich das Eisen im Portlandzementklinker befindet, dagegen wissen wir wenig über das Verhalten der Eisenverbindungen beim Abbinden und Erhärten des Zements und über die Neubildungen, die dabei möglicherweise entstehen.

Von manchen Forschern wird stillschweigend angenommen, daß die Calciumferrite, ähnlich wie die Silikate und Aluminate des Zements, bei der Hydratation Wasser anlagern und Calciumferrithydrate bilden. Dieser Ansicht steht indessen schon rein äußerlich die Tatsache entgegen, daß abgebundener und erhärteter Portlandzement eine graue Farbe zeigt, während doch alle, uns geläufigen hydratischen Verbindungen des dreiwertigen Eisens — um die es sich allein handeln kann — braun oder bräunlich gefärbt sind. Aber auch unter chemischen Gesichtspunkten ergeben sich Bedenken gegen allzu weit reichende Analogieschlüsse auf das Verhalten der Calciumferrite aus dem der Calciumsilikate und -aluminate. Während die Kieselsäure tatsächlich eine Säure ist und das Aluminiumhydroxyd wenigstens noch ausgesprochen amphoteren Charakter besitzt, zeigt das Eisen-III-hydroxyd sehr wenig Neigung, unter Salzbildung mit Alkalien zu reagieren, so daß man Eisenhydroxyd gewöhnlich nicht zu den amphoteren Stoffen rechnet und sich darum auch schwer die Entstehung von Calciumferrithydraten in Systemen nach Art des erhärtenden Portlandzements vorstellen kann.

Die vorliegende Arbeit will versuchen, die Frage zu beantworten, in welcher Weise sich die Eisenverbindungen des Portlandzements am Ablauf des Hydratationsvorganges beteiligen und welche Verbindungen hierbei entstehen.

Die Beantwortung dieser Fragen setzt voraus, daß Klarheit herrscht über die Verbindungen des Eisens, die im Portlandzementklinker vorhanden sind oder vorhanden sein können. Wir wissen, daß ihre Zahl ziemlich groß ist, und daß wir sie einteilen können in solche, die für den Aufbau des Klinkers wesentlich sind und in solche, die nur als akzessorische Bestandteile in Betracht kommen.

Die wesentlichen Eisenverbindungen des Portlandzements haben wir zunächst in dem binären System Calciumoxyd-Eisenoxyd, also bei den Calciumferriten, zu suchen, wenn auch die Ferrite als solche nur in besonderen Spezialzementen mit sehr hohem Gehalt an Eisenoxyd (im Vergleich zum Aluminiumoxyd) auftreten. Als solche binären Calciumferrite sind das Monocalciumferrit ($CaO \cdot Fe_2O_3$) und das Dicalciumferrit ($2\,CaO \cdot Fe_2O_3$) durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen, vor allem von R. B. Sosman und H. F. Merwin[1]), M. Grünwald[2]) und S. Nagai und K. Asaoka[3]) sichergestellt. Beide Verbindungen schmelzen inkongruent. Das Monocalciumferrit zersetzt sich oberhalb einer Temperatur von 1216° unter Ausscheidung von Dicalciumferrit, das Dicalciumferrit oberhalb von 1436° unter Zerfall in seine Bestandteile. Beide Verbindungen können also nicht unmittelbar durch Kristallisation aus ihrem Schmelzflusse erhalten werden; sie entstehen durch Reaktion zwischen den festen Phasen, wenn innige Mischungen aus Calciumoxyd und Eisenoxyd auf Temperaturen dicht unterhalb des Zersetzungspunktes erhitzt werden. In kalkreichen Zementen kann normalerweise nur das Dicalciumferrit auftreten.

Wichtiger noch für den Aufbau des Portlandzementklinkers ist eine ternäre Verbindung aus Eisenoxyd, Calciumoxyd und Aluminiumoxyd, die nach einem ihrer Entdecker zuweilen als „Brownmillerit" bezeichnet wird und die die Zusammensetzung $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ hat. Dieses Tetracalciumaluminatferrit wurde von W. C. Hansen, L. T. Brownmiller und R. H. Bogue[4]) entdeckt und von vielen späteren Autoren bestätigt, so von S. Solacolu[5]) durch Ausmessung des Debye-Scherrer-Diagramms. Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 1415°; nach Untersuchungen von

Hansen, Brownmiller und Bogue bildet sie eine ununterbrochene Mischungsreihe mit Dicalciumferrit.

Während G. Haegermann[6]) fand, daß in Klinkern, die bei etwa 1350° gebrannt sind, mehr Kalk durch Tonerde und Eisenoxyd gebunden ist, als es der Formel $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ entspricht, woraus Haegermann auf ein Lösungsvermögen dieser Verbindung für Kalk schließt, zeigte E. Spohn[7]), daß in hoch gebrannten Zementen mit hohem Gehalt an Brownmillerit (Kühlzementen) die über die Formel überschießenden Kalkmengen mittels der Methoden von A. H. White[8]) und E. Emley[9]) als freier Kalk nachgewiesen werden können. S. Nagai und G. Sawayama[10]) nehmen zur Klärung des scheinbaren Widerspruchs an, daß bis etwa 1350° die Verbindungen Tricalciumaluminat und Dicalciumferrit nebeneinander beständig sind, während sie bei höherer Temperatur unter Bildung von Tetracalciumaluminatferrit und unter Ausscheidung von freiem Kalk miteinander reagieren:

$$3\,CaO \cdot Al_2O_3 + 2\,CaO \cdot Fe_2O_3 = 4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + CaO$$

Im Portlandzementklinker bildet das Tetracalciumaluminatferrit für sich allein oder in fester Lösung mit Dicalciumferrit ein Klinkermineral, das zuerst von H. Le Chatelier[11]) beobachtet wurde, und dem A. E. Törnebohm[12]) den Namen „Celit" beilegte.

Von weniger wichtigen Eisenverbindungen, die im Portlandzementklinker vorkommen, ist zunächst das Eisenoxyduloxyd zu erwähnen. Nach H. Kühl und R. Rasch[13]) ist die grünlichschwarze Farbe des Zementklinkers auf die Gegenwart dieser stark färbenden Verbindung zurückzuführen. Das Eisenoxyduloxyd entsteht nach den genannten Autoren sowohl aus freiem Eisenoxyd, als auch aus vorgebildeten Calciumferriten unter Sauerstoffabspaltung in geringen Mengen schon bei der normalen Brenntemperatur des Portlandzements (1400°—1430°), in größeren Mengen bei höheren Temperaturen, etwa von 1450° an. Das außerordentlich geringe Reaktionsvermögen des Eisenoxyduloxyds macht es höchst unwahrscheinlich, daß dieser Stoff sich an den Reaktionen der Wasserbindung beteiligt.

Nach W. C. Hansen und L. T. Brownmiller[14]) muß man in magnesiahaltigen Portlandzementen mit zwei

weiteren Verbindungen des Eisenoxyds rechnen, die durch Magnesia-Anlagerung aus dem Dicalciumferrit und dem Tetracalciumaluminatferrit entstehen, zwei Verbindungen, denen diese Autoren die Formeln $2\,CaO \cdot MgO \cdot Fe_2O_3$ und $4\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ beilegen. Abgesehen davon, daß es noch zweifelhaft ist, ob diese beiden Verbindungen bei der Sinterung magnesiahaltiger Portlandzemente tatsächlich entstehen, brauchte ich bei der geplanten Untersuchung auf sie auch deswegen keine Rücksicht zu nehmen, weil die Magnesia im Portlandzementklinker nur in sehr geringen Mengen vorkommt, dann auch, weil das Verhalten der magnesiahaltigen Verbindungen gegen Wasser aller Wahrscheinlichkeit nach kaum wesentlich anders sein wird, als das der entsprechenden magnesiafreien Verbindungen.

Der Vollständigkeit halber mag schließlich erwähnt werden, daß viele technisch hergestellten Portlandzemente kleine Mengen (bis zu 1 %) unverbrauchter Tonsubstanz enthalten. Damit ist die Möglichkeit der Gegenwart von freiem Eisenoxyd und — in reduzierend gebrannten Zementen — von Ferrosilikat gegeben. Es liegt auf der Hand, daß auch diese Bestandteile im Rahmen meiner Untersuchung keine Rolle spielen können.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in normalen Portlandzementen, das heißt in solchen, die (in Äquivalenten gerechnet) mehr Tonerde als Eisenoxyd enthalten, nur das Tetracalciumaluminatferrit als wichtige und für den Aufbau des Klinkers wesentliche Verbindung des Eisenoxyds in Betracht kommt; zu ihm gesellt sich in eisenoxydreichen Zementen das Dicalciumferrit. Alle übrigen Verbindungen des Eisenoxyds, einschließlich des Monocalciumferrits, müssen im Portlandzement als untergeordnete Bestandteile gelten.

Daß Dicalciumferrit und Tetracalciumaluminatferrit tatsächlich irgendwie mit Wasser reagieren, wenn sie wie Zement in fein gemahlenem Zustande zu einer breiförmigen Paste angemacht werden, steht außer Zweifel.

Vom Dicalciumferrit zeigten S. Nagai und K. Asaoka[3]), daß Probekörper an der Luft abbinden und auch eine gewisse Festigkeit erreichen; unter

Wasser tritt aber nur sehr geringe Erhärtung ein, so daß das Erhärtungsbild mehr dem eines Kalkes als dem eines Zementes gleicht. Die Prüfung auf Raumbeständigkeit nach dem Verfahren von H. Le Chatelier ließ Treiberscheinungen erkennen. Die gleiche Beobachtung mangelhafter Raumbeständigkeit machten neuerdings R. H. Bogue und W. Lerch[15]), nachdem W. Lerch in einer älteren Arbeit[16]) völlige Raumbeständigkeit nicht nur des reinen Dicalciumferrits, sondern aller im Portlandzementklinker vorkommenden Klinkermineralien festgestellt hatte.

S. Nagai und K. Asaoka[3]) untersuchten auch das mörteltechnische Verhalten des Monocalciumferrits, konnten an diesem Material aber weder Abbindeerscheinungen noch Erhärtungsvermögen feststellen, eine Beobachtung, die ich durch eigene Prüfungen bestätigen konnte.

Erheblich energischer als das Dicalciumferrit reagiert das Tetracalciumaluminatferrit, wenn es, wie Zement, mit Wasser angemacht wird. So fand E. Spohn[7]) an einem Präparat dieses Stoffes eine Abbindezeit von wenigen Minuten, während bei einem Parallelversuch mit Dicalciumferrit eine Abbindezeit von 4½ Stunden beobachtet wurde. Das Tetracalciumaluminatferrit erreichte nach Spohn beim Erhärten unter Wasser auch eine gewisse Festigkeit, doch bleibt das Erhärtungsvermögen weit hinter dem der Zemente und der reaktionsfähigen Zementmineralien zurück; Spohn fand nach 7tägiger Wasserlagerung mit Hilfe des Kleinprüfverfahrens von H. Kühl[17]) nur eine Zugfestigkeit von 4.4 kg/cm². Schließlich mag erwähnt werden, daß nach Beobachtungen von F. O. Anderegg und D. S. Hubbel[18]) die Erhärtungsgeschwindigkeit des Tricalciumsilikates durch die Gegenwart des Tetracalciumaluminatferrits stark beschleunigt wird.

Lassen die hier aufgezählten Beobachtungen erkennen, daß die als wesentliche Bestandteile im Zement vorkommenden Verbindungen des Eisenoxyds mehr oder minder lebhaft mit Wasser reagieren, wenn sie wie Zement angemacht werden, so ist damit natürlich noch nichts über den Reaktionsmechanismus und über die bei der Reaktion mit Wasser entstehenden neuen Verbindungen gesagt. Bevor ich über meine eigenen Untersuchungen zu

diesen Fragen berichte, mag ein kurzer geschichtlicher Überblick über die bisher vorliegenden Untersuchungen und deren Ergebnis unterrichten.

## B. Geschichtliches

Schon im Jahre 1851, also zu einer Zeit, da es in Deutschland noch keine Portlandzementindustrie gab und man auch in anderen Ländern noch nicht über tastende Versuche zur Herstellung dieses heute so wichtigen Mörtelstoffes hinaus gekommen war, befaßte sich der Franzose I. Pelouze[19]) mit einer Untersuchung über Calciumferrithydrate. Er war hierzu durch Beobachtungen veranlaßt worden, die er bei Untersuchungen über die analytische Fällung des Eisenhydroxyds aus Lösungen der Ferrisalze in Gegenwart von Calciumhydroxyd gemacht hatte.

Pelouze fällte Gemische von salzsauren Lösungen der Salze des dreiwertigen Eisens und des Calciums mit Kalilauge und beobachtete an Lösungen, die auf 1 Mol Eisenoxyd mindestens 4 Mol Kalk enthielten, die Entstehung sehr heller, anfangs schwach gelb gefärbter Niederschläge, die allmählich, und beim Erwärmen sogar recht schnell, rein weiß wurden. Wurden solche weißen Niederschläge abfiltriert und mit Wasser oder Zuckerwasser gewaschen, so gaben sie nur wenig Kalk an die Waschflüssigkeit ab, während sich aus einer Fällung von 5 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd viel Kalk auswaschen ließ. Enthielt die Lösung weniger als 3.75 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd, so erhielt Pelouze durchweg gelbliche, nicht weiße Niederschläge.

Pelouze schloß aus seinen Beobachtungen, daß die weißen Niederschläge aus Tetracalciumferrithydrat bestehen und nicht aus einer Mischung von Eisenhydroxyd und Calciumhydroxyd, wie er es zunächst erwartet hatte. Dieser Schluß wird durch folgende Überlegungen und Beobachtungen gestützt:

1. Ein Niederschlag mit 41.66 Teilen Eisenoxyd auf 58.34 Teile Kalk kann kaum weiß sein, wenn das Eisen als freies Hydroxyd vorliegt.

2. Die anfänglich gelbe Farbe des Niederschlages verschwindet, weil primär ausgeschiedenes Eisenhydroxyd nachträglich gebunden wird.

3. Unter der Wirkung der Kohlensäure der Luft färbt sich der weiße Niederschlag braun, weil Eisenhydroxyd in Freiheit gesetzt wird.

4. Die leichte Löslichkeit des über 4 Mol hinausgehenden Kalkgehaltes in Wasser und Zuckerwasser deutet darauf hin, daß der Kalk bis zu 4 Mol gebunden, darüber hinaus aber frei ist.

5. Die braune Farbe aller Niederschläge, die bis zu 3.75 Mol Kalk enthalten, läßt erkennen, daß mehr als 3.75 Moleküle Kalk erforderlich sind, um das Eisenhydroxyd vollständig zu binden.

Von der Seite des Portlandzementes her wurde die Frage der Calciumferrithydrate mehr als 30 Jahre später von H. Le Chatelier[20]) aufgeworfen. Diese ersten und für die Zementchemie bahnbrechenden Arbeiten des großen französischen Forschers fallen in eine Zeit (1884), als es um die wissenschaftliche Erforschung des Zementproblems noch sehr trübe aussah. Man begnügte sich damals noch allgemein mit der Feststellung, daß „die Tonsubstanz im Feuer durch den Kalk aufgeschlossen und damit reaktionsfähig gemacht werde", ohne sich allzu viele Gedanken darüber zu machen, wie diese „Aufschließung" nun eigentlich vor sich gehe. Die nachfolgende Erhärtung des Zementes erklärte man dann höchst einfach durch eine Wechselwirkung zwischen dem auch im gebrannten Zement noch als frei angenommenen Kalk und der „aufgeschlossenen" Tonsubstanz — ähnlich, wie wir uns das noch heute von den Puzzolanzementen vorstellen.

Bei diesem Stande der Wissenschaft bedeutete es etwas ganz Neues, wenn Le Chatelier das Erhärtungsproblem mit Mitteln in Angriff nahm, die wir heute als „physikalisch-chemische" bezeichnen, und wenn er als erster die Lehre vom chemischen Gleichgewicht nach Guldberg und Waage auf die untersuchten Systeme anwandte.

Le Chatelier fand bei seinen Arbeiten über die Einwirkung von Wasser auf Portlandzement, daß sich das Wasser zuerst immer mit Kalk sättigte (vorausgesetzt, daß man nicht allzuviel Wasser auf den Zement einwirken ließ); wurde dann aber das überstehende Kalkwasser jeweils zur Hälfte entfernt und durch frisches Wasser ersetzt und dieser Vorgang häufig wiederholt, so zeigte sich, daß nur

im Anfang sich von neuem gesättigtes Kalkwasser bildete, daß dann aber stufenweise ein Abfall der Kalkkonzentration in der flüssigen Phase eintrat, bis zuletzt — nach Eintritt vollständiger Hydrolyse — weitere Kalkmengen nicht mehr in Lösung gingen. Le Chatelier erkannte sehr richtig, daß die einzelnen Konzentrationsstufen in der Lösung jeweils das Merkmal für ein hydrolytisches Gleichgewicht sind, das so lange erhalten bleibt, bis der das Gleichgewicht bestimmende Zementbestandteil verbraucht ist.

Die bei der Untersuchung technischer Portlandzemente gemachten Beobachtungen versuchte Le Chatelier dadurch weiter auszuwerten, daß er an Stelle des Zements die einzelnen Mineralbestandteile benutzte, die möglicherweise im Zement enthalten sein konnten. Er stellte sich die entsprechenden Präparate durch Zusammenschmelzen von Kalk mit Kieselsäure, mit Tonerde und mit Eisenoxyd in wechselnden Mischverhältnissen her und behandelte die zerkleinerten Schmelzprodukte mit Wasser.

Es mag erwähnt werden, daß die Beobachtungen, die Le Chatelier bei seinen Untersuchungen über die Hydrolyse der Calciumsilikate und der Calciumaluminate machte, auch heute noch Bedeutung haben, wenn auch inzwischen erkannt worden ist, daß die Verhältnisse sehr viel verwickelter liegen, als es damals von Le Chatelier angenommen wurde. Man hat es sowohl bei den silikatischen, als auch bei den aluminatischen Hydraten mit mehreren Verbindungen zu tun, denen jeweils verschiedene Stabilitätsgrenzen zugeordnet sind, so daß die von Le Chatelier ermittelten Kalkwasserkonzentrationen höchstens für bestimmte Sonderfälle Gültigkeit haben können. Es kann aber im Rahmen einer Arbeit über die Ferrite auf diese Beobachtungen an den Silikaten und Aluminaten nicht näher eingegangen werden; indessen mag, soweit die Silikate in Betracht kommen, auf neuere Untersuchungen von E. P. Flint und Lansing S. Wells[21]), von H. Kühl und A. Mann[22]) und von A. I. P. van den Burgh[23]) und, soweit die Aluminate in Betracht kommen, auf Arbeiten von Lansing S. Wells[24]), von H. Lafuma[25]), von H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü[26]) und von E. P. von Polheim[50]) verwiesen werden.

Die Ferrite stellte sich Le Chatelier für seine Hydrolysen-Versuche dadurch her, daß er Kalk und Eisenoxyd im Molverhältnis 3 : 1, 2 : 1 und 1 : 1 zusammenschmolz. Nach dem heutigen Stande unseres Wissens hat Le Chatelier sicher dabei in keinem Falle die beabsichtigten Verbindungen erhalten, denn eine Verbindung mit 3 Molekülen Kalk auf 1 Molekül Eisenoxyd gibt es überhaupt nicht, und die Systeme mit 2 Mol und 1 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd schmelzen inkongruent. Mag auch bei sehr langsamer Abkühlung eine Resorption des aus einer Schmelze von der Zusammensetzung des Dicalciumferrits primär ausgeschiedenen Calciumoxyds eintreten, so muß bei den schnell gekühlten Präparaten, mit denen Le Chatelier arbeitete, doch jedenfalls mit der Anwesenheit von freiem Kalk, auch bei der Schmelze 2 : 1, gerechnet werden. Von der Schmelze mit 1 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd ist anzunehmen, daß sie neben Monocalciumferrit auch Dicalciumferrit und freies Eisenoxyd enthalten haben wird.

Hiermit steht die Beschreibung, die Le Chatelier über den äußeren Befund und über das technische Verhalten seiner Schmelzprodukte gibt, in bester Übereinstimmung. Von der Schmelze 1 : 1 sagt der Forscher, es sei trotz oxydierender Flamme Reduktion eingetreten — offenbar weil hier der später von H. Kühl und R. Rasch[13]) untersuchte thermische Zerfall der Calciumferrite unter Bildung von Eisenoxyduloxyd eingetreten war. Bei den beiden kalkreichen Schmelzen mit 2 bzw. 3 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd fand Le Chatelier, daß sie zwar mit Wasser reagierten, aber ausgesprochene Treiberscheinungen zeigten — zweifellos wegen des Gehaltes an freiem Calciumoxyd.

Bei der Anwendung seines Extraktionsverfahrens auf diese Schmelzprodukte stellt Le Chatelier fest, daß die kalkreichen Schmelzen zunächst gesättigtes Kalkwasser lieferten, daß sich aber mit fortschreitender Auslaugung ein hydrolytisches Gleichgewicht einstellte, wenn die flüssige Phase 620 mg CaO/Ltr. enthielt. Es ist dies eine derjenigen Kalkwasserkonzentrationen, die Le Chatelier auch als Gleichgewichtsstufe beim hydrolytischen Abbau des Zements gefunden hatte.

Trotz der guten Übereinstimmung hält Le Chatelier die Existenz eines Calciumferrithydrats durch diese Versuche noch nicht für erwiesen. Er meint vielmehr, man müsse die Calciumferrithydrate, um ihre Existenz außer Zweifel zu stellen, nicht nur durch Wasseranlagerung an die anhydrischen Ferrite, sondern auch durch unmittelbare Synthese auf nassem Wege herstellen können. Solche Synthese müsse möglich sein, einmal durch Wechselzersetzung von löslichen Verbindungen des Calciums und des Eisens unter Einwirkung einer alkalischen Lösung (wie bei Pelouze), zum anderen durch additives Zusammentreten von Calciumhydroxyd und Eisenhydroxyd.

Eigene Untersuchungen über die Herstellung von Calciumferrithydraten durch Wechselzersetzung scheint Le Chatelier nicht angestellt zu haben, denn er bezieht sich ausschließlich auf die bereits früher besprochenen Untersuchungen von Pelouze und übernimmt deren Ergebnisse. In der Würdigung der Beobachtungen von Pelouze wird man jedoch Le Chatelier nicht unbedingt folgen können, denn die Färbung sehr fein verteilter Niederschläge hängt doch allzusehr vom Dispersitätsgrad und von der Deckkraft der einzelnen Bestandteile ab, und auch bei Auslaugeversuchen mit Wasser und Zuckerwasser spielen die Gleichgewichtsverhältnisse eine so entscheidende Rolle, daß auch hier die Versuche von Pelouze, die aller näheren Zahlenangaben ermangeln, nicht als beweisend gewertet werden können.

Bei seinen Versuchen, Calciumferrithydrate durch unmittelbare Anlagerung von Calciumhydroxyd an Ferrihydroxyd herzustellen, benutzte Le Chatelier den gleichen Weg, der sich bei der Herstellung von Calciumaluminathydraten als gangbar erwiesen hatte; er schüttelte frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit Kalkwasser bis zu einer Versuchsdauer von mehreren Wochen. Le Chatelier glaubt, auf diese Weise das gleiche Calciumferrithydrat hergestellt zu haben, zu dem auch Pelouze gelangt war, wenn er auch hinzufügt, sein Reaktionsprodukt sei nicht so rein gewesen, daß er die chemische Formel habe feststellen können.

Die beiden Calciumferrithydrate, die durch Fällung der gemischten Salzlösung mit Kalilauge (nach Pelouze) und durch Anlagerung von Calciumhydroxyd an vorher gefälltes Eisenhydroxyd erhalten waren, hat Le Chatelier auf ihr Verhalten gegen die hydrolysierende Einwirkung des Wassers untersucht und dabei als Grenzkonzentration des Kalkwassers die Konzentration von „0.6 g" Kalk im Liter gefunden. Die kleine Differenz gegenüber dem Wert von 620 mg bei der Wasserbehandlung gebrannter Ferrite und die geringere Genauigkeit der Bestimmung begründet Le Chatelier damit, daß die Grenze bei den hydratischen Verbindungen „weniger scharf" sei.

Schwerwiegender als die geringe Divergenz in der Kalkkonzentration der „Gleichgewichtslösung" scheint mir für die Wertung der Beobachtungen von Le Chatelier hinsichtlich der unmittelbaren Vereinigung von Calciumhydroxyd und Eisenhydroxyd die Tatsache zu sein, daß diese Beobachtung sehr wenig mit unserem sonstigen Wissen von den „sauren" Eigenschaften des Eisenhydroxyds in Einklang steht. Schon aus der analytischen Chemie wissen wir, daß Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd mit Kalilauge getrennt werden können, weil Aluminiumhydroxyd hierin löslich ist, Eisenhydroxyd aber nicht. Zwar haben G. Grube und H. Gmelin[27]) durch Behandlung von Eisenhydroxyd mit heißer, sehr konzentrierter Kalilauge, F. Haber[28]) durch Kochen einer Natriumferratlösung und Löw[29]) und I. M. van Bemmelen und Klobbie[30]) durch Zusammenschmelzen von Alkalihydroxyd mit Eisenoxyd und Auslaugen der Schmelze mit 30prozentiger Alkalilauge grüne Alkaliferritlösungen erhalten, doch sind hier die Versuchsbedingungen so abweichend gegenüber jenen, die bei Benutzung von Kalkwasser gewählt werden müssen, daß diese Beobachtungen eher gegen als für die Möglichkeit sprechen, Calciumferrithydrate unmittelbar durch die Einwirkung von Kalkwasser auf Eisenhydroxyd erhalten zu können.

Auch die Tatsache, daß die Untersuchungen von Pelouze in der Folgezeit von anderen Forschern, wie K. List[31]), V. Vincent[32]) und H. Forestier und G. Chaudron[33]) wiederholt und von H. Forestier und

G. Chaudron auf Ferrithydrate des Magnesiums und Bariums und von H. Borck[34]) auf solche des Strontiums ausgedehnt wurden, scheint mir noch nicht zu beweisen, daß solche Ferrithydrate in wäßrigen Systemen wirklich entstehen, denn diese Forscher haben im Gegensatz zu Pelouze zumeist gelblich oder bräunlich gefärbte Niederschläge erhalten, was allein schon die Vermutung nahelegt, daß es sich um Mischungen der Hydroxyde, nicht aber um definierte Verbindungen gehandelt hat.

Auch E. Martin[35]) studierte sowohl die wasserfreien als auch die hydratischen Ferrite des Calciums. Er kam dabei zunächst hinsichtlich der wasserfreien Verbindungen zu sehr merkwürdigen Ergebnissen, indem er aus seinen Beobachtungen folgerte, daß es 10 verschiedene anhydrische Calciumferrite gibt, bei denen das Molverhältnis von Calciumoxyd zu Eisenoxyd zwischen 1 : 2 und 10 : 2 liegt. Wenn Martin diese große Zahl neuer Ferrite auch durch einen eigenartigen Ausbau der Valenzlehre zu stützen versucht, so wird man ihm doch nicht folgen können, denn die Existenz von nur zwei wasserfreien Calciumferriten steht nach den eingangs erwähnten Arbeiten von Sosman und Merwin und vielen anderen außer jedem Zweifel.

Durch unmittelbare Reaktion zwischen gefälltem Eisenhydroxyd und Kalkwasser will Martin ein Calciumferrithydrat von der Formel $CaO \cdot 4\,Fe_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ erhalten haben; dagegen soll bei der Fällung einer sauren Lösung der gemischten Chloride des Calciums und Eisens mit Hilfe von Kalilauge bei Anwendung entsprechend gewählter Konzentrationen ein Ferrithydrat entstehen, das auf 1 Mol Kalk 3 Mol Eisenoxyd enthält. Da auch an diese Beobachtung gewagte valenztheoretische Erörterungen geknüpft werden, es aber an der Beibringung ausreichender analytischer Belege oder anderer Beweismittel für die Existenz dieser Verbindungen fehlt, so halte ich auch hier die Gedankengänge von Martin für keineswegs schlüssig.

Das recht verworrene Bild, das sich aus den bisher besprochenen Arbeiten ergibt, hat auch durch die Untersuchungen von R. H. Bogue und W. Lerch[15]) nicht entwirrt werden können. In einer älteren Arbeit (1927) versuchen die genannten

Autoren die Vorgänge der Hydrolyse an den einzelnen Klinkermineralien dadurch zu erforschen, daß sie dieselben mit Wasser, Kalkwasser und Natronlauge behandeln und die Änderungen der $P_H$-Werte in der flüssigen Phase verfolgen. Dabei ist von den Verbindungen des Eisens nur das Dicalciumferrit berücksichtigt worden, weil das Tetracalciumaluminatferrit noch nicht bekannt war. Die spätere Untersuchung (1934), bei der die Veränderung der Klinkermineralien in plastischen Massen nach Art des Zementmörtels studiert wurde, ist dagegen auf beide Verbindungen des Eisens ausgedehnt worden.

Aus beiden Arbeiten geht hervor, daß das Dicalciumferrit mit Wasser nur sehr träge reagiert, denn selbst nach zwei Jahren war nur ein kleiner Teil der Ausgangssubstanz umgesetzt, einerlei, ob man sie mit einem großen Flüssigkeitsüberschuß oder als plastische Masse zur Reaktion brachte. In Berührung mit viel Wasser oder ungesättigtem Kalkwasser von 30° C gibt das Dicalciumferrit so lange Kalk ab, bis die Lösung gesättigt ist; es tritt also Hydrolyse ein. Bei Berührung mit gesättigtem Kalkwasser von 30° ($P_H = 12.4$) konnte eine Änderung der Kalkkonzentration selbst bei langer Beobachtungsdauer nicht festgestellt werden. Trotzdem handelt es sich nicht um einen Gleichgewichtszustand, denn Untersuchungen mit verdünnter Natronlauge von gleicher Temperatur ließen erkennen, daß das hydrolytische Gleichgewicht erst bei einem $P_H$-Wert von 13.0 erreicht wird. Aus den Beobachtungen an plastischen Massen wird auf Grund von chemischen, mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen geschlossen, daß bei der Hydratation des Dicalciumferrits unter diesen Versuchsbedingungen ein amorphes Calciumferrithydrat entsteht, das wahrscheinlich auf ein Molekül Eisenoxyd 2 Moleküle Kalk enthält. Anhaltspunkte für die Entstehung kalkreicherer Ferrithydrate des Calciums konnten nicht erhalten werden; die Möglichkeit, daß aber doch unter Abspaltung von Eisenhydroxyd kalkreichere Ferrithydrate entstanden sein können, wird nicht erörtert.

Bei den Hydratationsuntersuchungen an plastischen Massen des Tetracalciumaluminatferrits ergab sich zunächst, daß die Verbindung unvergleichlich

viel lebhafter mit Wasser reagiert, als das Dicalciumferrit, denn schon nach einem Monat konnten die Autoren Reste der unverbrauchten Ausgangssubstanz nicht mehr erkennen, wenngleich sie daneben beobachteten, daß die Wasseraufnahme der Substanz erst nach einem Jahr zum Stillstand kam. Es konnte auf röntgenographischem Wege die Bildung eines r e g u l ä r e n Tricalciumaluminathydrats nachgewiesen werden. Neben dem kristallisierten Calciumaluminathydrat entstand eine amorphe Bildung, die als Monocalciumferrithydrat angesprochen wird, ohne daß ein Beweis dieser Annahme möglich war. Immerhin ist diese Auffassung der amerikanischen Forscher gerade für die vorliegende Arbeit von Bedeutung, weil sie mit den älteren Beobachtungen, beispielsweise mit denen von Pelouze, kaum in Einklang zu bringen ist.

Es mag schon hier darauf hingewiesen werden, daß Bogue und Lerch der amorphen Natur, der von ihnen angenommenen Calciumferrithydrate besondere Bedeutung für den Ablauf der Reaktionen zwischen Ausgangssubstanz und Wasser zuschreiben, insofern, als sie annehmen, daß sich kolloide Strukturen in Form von Häutchen um die reagierenden Teilchen ausbilden. Wir werden später sehen, daß auch meine Beobachtungen zu der gleichen Annahme führen.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß nach Bogue und Lerch der Reaktionsablauf durch die Gegenwart von Gips beim Dicalciumferrit beschleunigt, beim Tetracalciumaluminatferrit verzögert wird. Die Autoren führen die Verzögerung beim Aluminatferrit auf die Entstehung des bekannten Calciumaluminatsulfathydrates zurück, sehen in ihren Beobachtungen aber auch eine Bestätigung für die Existenz eines schon von Mc. Intire und Shaw[37]) angenommenen Calciumferritsulfathydrates.

Überblickt man die besprochene Literatur im ganzen, so kommt man zu der Feststellung, daß unser Besitz an gesichertem Wissen über die Calciumferrithydrate noch dürftig ist. Es ist kaum möglich, in den Beobachtungen der verschiedenen Forscher auch nur eine einheitliche Linie zu finden, und so durfte ich hoffen, durch meine Untersuchungen über die Calciumferrithydrate einen

wesentlichen Beitrag zu unserer Kenntnis von ihnen zu liefern.

## II. Experimenteller Teil

### A. Problemstellung

Die Problemstellung für meine Arbeit ergab sich aus dem Stande unseres heutigen Wissens, wie er an Hand der geschichtlichen Entwicklung dargestellt wurde.

Da noch nicht einmal feststeht, ob es überhaupt Calciumferrithydrate gibt, habe ich die Beantwortung dieser Frage als den wesentlichsten Teil meiner Aufgabe vorangestellt; ihr gilt der erste Teil meiner Untersuchungen. Es wird hier das Ziel verfolgt werden, Calciumferrithydrate herzustellen und ihre Eigenschaften insoweit zu ermitteln, als sie für die Identifizierung der Verbindungen von Wichtigkeit sind.

Wenn die Herstellung von Calciumferrithydraten überhaupt gelang, so war vorauszusehen, daß man leichter zum Ziel kommen würde, wenn man die Synthese dieser Verbindungen durch Aneinanderlagerung ihrer Bestandteile — eventuell in statu nascendi — versuchte, als wenn man den für den Zementforscher näherliegenden Weg der unmittelbaren Hydratation wasserfreier Calciumferrite gewählt hätte. Ich habe den Weg der synthetischen Herstellung von Calciumferriten jedoch nur so lange verfolgt, bis die Frage der Existenz bestimmter Ferrithydrate eindeutig beantwortet war. Im zweiten Teil meiner Arbeit bin ich dann dazu übergegangen, zu untersuchen, ob sich die festgestellten Verbindungen auch durch Hydratation der anhydrischen Eisenmineralien des Portlandzementklinkers darstellen lassen.

Wenn es mir gelang, die Vorgänge der Hydratation der in dem Klinker vorkommenden Ferrite so weit zu klären, daß ich bestimmte Aussagen über die hydratischen Verbindungen und, wenn möglich, auch über ihre hydrolytischen Beständigkeitsgrenzen machen konnte, so konnte ich meine Aufgabe als erfüllt betrachten.

## B. Herstellung von Calciumferrithydraten durch Synthese

Wenn auch durch die Angaben von Pelouze und Le Chatelier gewisse Anhaltspunkte dafür vorhanden waren, unter welchen Versuchsbedingungen mit der Entstehung von Calciumferrithydraten zu rechnen sei, so waren doch die Verhältnisse so wenig geklärt, daß ich mich zunächst durch einige Vorversuche über die zu wählenden Arbeitsbedingungen unterrichten mußte, bevor ich daran denken konnte, Calciumferrithydrate präparativ in größeren Mengen herzustellen.

### 1. Vorversuche

Die Arbeitsverfahren von Pelouze und Le Chatelier kommen beide auf eine Aneinanderlagerung von Calciumhydroxyd und Eisenhydroxyd hinaus. Sie unterscheiden sich dadurch voneinander, daß nach Pelouze die beiden Komponenten in statu nascendi miteinander reagieren, während nach Le Chatelier die vorgebildeten Stoffe sich vereinigen müssen. Da selbstverständlich die Reaktion in statu nascendi die besseren Aussichten für einen schnellen und vollständigen Ablauf bietet, so habe ich meine Untersuchungen mit einer Nachprüfung der Arbeitsweise von Pelouze begonnen.

Um mich zunächst über das Aussehen der Niederschläge zu informieren, die entstehen, wenn man in bestimmtem Verhältnis gemischte Calciumchlorid- und Eisenchloridlösung mit Natronlauge fällt, stellte ich eine Reihe von Fällungen mit wachsendem Molverhältnis $CaO : Fe_2O_3$ her. Ich mischte Calciumchlorid- und Eisenchloridlösung, deren Gehalt ich kannte, in entsprechender Menge und goß das Gemisch in das gleiche Volumen 2%iger Natronlauge. Ich wählte dieses „umgekehrte" Fällungsverfahren, um die zur Einwirkung aufeinander bestimmten Hydroxyde möglichst gleichzeitig in Freiheit zu setzen und ein Ausfällen von Eisenhydroxyd und Calciumhydroxyd hintereinander tunlichst zu vermeiden.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die Niederschläge mehr oder weniger braun waren, wenn ich auf 1 Mol Eisenoxyd nicht mehr als 3 Mol Calciumoxyd anwandte. Stieg die Menge des Calcium-

oxyds auf 3.50 bis 3.75 Mol je Mol Eisenoxyd, dann war der Niederschlag nur noch schwach bräunlich; stieg das Molverhältnis auf 4.00 : 1, so zeigte der Niederschlag im Augenblick des Fällens zwar auch noch eine hellbräunliche Farbe, diese Farbe ging jedoch innerhalb weniger Minuten in hellgelb bis weiß über. Die gleichen Beobachtungen machte ich bei Reaktionsgemischen mit dem Molverhältnis 4.25 : 1 und 4.50 : 1; stieg der Kalkanteil noch höher, so daß auf 1 Mol Eisenoxyd 5 oder mehr Mol Kalk kamen, so erhielt ich schon im Augenblick des Fällens Niederschläge von rein weißer Farbe. Damit hat sich die Angabe von Pelouze dahin bestätigt, daß das Molverhältnis 4 CaO : 1 $Fe_2O_3$ die Grenze bildet zwischen solchen Niederschlägen, die bei der Fällung braun sind und dauernd braun bleiben, und solchen, die bei der Fällung nur bräunlich oder gar weiß sind, bei längerem Stehen aber weiß werden.

Als ich die Fällung 4.00 : 1 mehrfach wiederholte, stellte sich heraus, daß der Niederschlag sehr kohlensäureempfindlich ist, wie es Pelouze schon beschrieben hat; je besser ich die Luftkohlensäure während der Fällung fernhielt, desto weißer wurde der Niederschlag; ebenso zeigte sich, daß analysenreines, also fast kohlensäurefreies Natriumhydroxyd gegenüber kohlensäurehaltigem einen erheblich helleren Niederschlag gab.

Die Angabe von Pelouze, daß man das Weißwerden der Fällung durch Erwärmen beschleunigen könne, fand ich nur sehr bedingt bestätigt; es zeigte sich, daß wohl bei schwachem Erwärmen der Niederschlag sehr schnell weiß wurde, daß jedoch auch ein schon weißes Präparat in der 1 %igen Natronlauge, in der es suspendiert war, beim Kochen braun wurde.

## 2. Hauptversuche

### a) Rohstoffe und Lösungen

Nach den Vorversuchen war es zunächst erforderlich, geeignete Ausgangslösungen herzustellen. Besonders mußte ich kohlensäurefreie Natronlauge verwenden, um analysenreine Präparate zu bekommen.

Eine für meine Zwecke geeignete Angabe zur Herstellung kohlensäurefreier Natronlauge fand ich in dem „Praktikum der physikalischen Chemie" von L. Michaelis und P. Rona (Berlin 1930). Danach ist Soda in gesättigter Natronlauge praktisch unlöslich. Ich löste Natriumhydroxyd (Kahlbaum „zur Analyse in Plätzchenform") in einer Flasche mit Glasstopfen in Wasser bis zur Sättigung, fügte noch genügend Bodenkörper hinzu (im ganzen brauchte ich etwa 800 g Natriumhydroxyd auf einen Liter Wasser) und ließ nach mehrfachem kräftigem Umschütteln so lange stehen, bis sich alle Soda aus der ziemlich viskosen Lösung abgesetzt hatte, was nach einigen Wochen erreicht war.

Zur Herstellung einer Eisenchloridlösung löste ich soviel Eisenchlorid „sublimiert" von Schering-Kahlbaum in Wasser, daß die Lösung ein Mol Ferrioxyd im Liter enthielt und machte mit einer abgemessenen Menge Salzsäure schwach sauer, um Hydrolyse des Salzes zu vermeiden. Eine Calciumchloridlösung, die ihrerseits ein Mol Calciumoxyd im Liter enthielt, stellte ich mir aus Calciumoxyd „Kahlbaum zur Analyse" durch Auflösen in der berechneten Menge Salzsäure her und gab noch einen kleinen Überschuß Salzsäure hinzu, um jede vorzeitige Reaktion beim Zusammengießen der Lösungen zu verhindern.

b) Herstellung der Ferrithydrate

Zur Herstellung der Präparate war es nach den Vorversuchen unbedingt erforderlich, die Luftkohlensäure bei Fällung und Filtration der Präparate fernzuhalten. Ich bediente mich hierzu einer apparativen Anordnung, wie sie für den gleichen Zweck im hiesigen Institut mehrfach benutzt worden ist*).

Bei meinen Vorversuchen hatte sich außerdem gezeigt, daß die Niederschläge, die in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen entstehen, sich leicht so stark zusammenballen, daß sie ungebundenes Eisenhydroxyd einschließen und es vor der weiteren Einwirkung des Calciumhydroxyds schützen. Ich mußte daher, um solche Störungen zu vermeiden, mit sehr großer Verdünnung arbeiten und also große

*) s. Lit. Nr. 26.

Reaktionsgefäße benutzen, wenn ich die gesuchten Verbindungen in ausreichender Menge erhalten wollte.

Nach meinen Vorversuchen konnte ich annehmen, daß ich pro Liter Reaktionsflüssigkeit etwa 0.75 g Niederschlag gewinnen konnte, ohne daß Störungen eintraten. Damit bei der präparativen Herstellung mindestens einige Gramm Substanz bei jeden Versuch gewonnen werden konnten, benutzte ich ein Reaktionsgefäß von 6 Liter Inhalt, das mir in Form eines großen Rundkolbens zur Verfügung stand; auf diese Weise konnte ich bei der einzelnen Fällung mit einer Ausbeutung von etwa 4.5 g rechnen.

Für die Herstellung einer Niederschlagsmenge von 4.5 g mußten 50 $cm^3$ meiner Calciumchloridlösung mit 10 $cm^3$ meiner Eisenchloridlösung zur Reaktion gebracht werden. Ich mischte diese Flüssigkeitsmengen und verdünnte die Mischung alsdann mit 440 $cm^3$ Wasser, so daß die zur Reaktion bestimmte Chloridmenge in 500 $cm^3$ Wasser enthalten war. Diese 500 $cm^3$ Chloridlösung trug ich in 5½ Liter vorbereiteter Natronlauge ein, welche sich in dem Reaktionsgefäß befanden.

Die Natronlauge wurde so angesetzt, daß sie zunächst zur Neutralisation der in der Chloridlösung vorhandenen freien Säure und zur Ausfällung der Hydroxyde ausreichte und schließlich noch einen solchen Überschuß an Natriumhydroxyd enthielt, daß sich nach Ablauf der Reaktion eine viertelnormale Natronlauge ergeben mußte. Ich wählte diesen Alkaliüberschuß, weil ich bei meinen Vorversuchen gefunden hatte, daß er einerseits ausreichte, um einen vollständigen und schnellen Reaktionsablauf herbeizuführen, andererseits eine übermäßige schnelle Zusammenballung des ausfallenden Niederschlages noch nicht herbeiführte.

Im einzelnen ging die Fällung wie folgt vor sich: Ein 6-Liter-Rundkolben (A) (s. die schematische Abbildung 1) wurde mit einem 3fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die eine Bohrung des Stopfens führte ein Glasrohr (D) bis zum Boden des Kolbens, durch die zweite Bohrung ein Rohr (F) bis zum Ende des Kolbenhalses, in der dritten Bohrung war ein großkalibriges T-Stück (E) an-

gebracht. Der Ansatz des T-Stückes und die beiden Rohre D und F waren durch Hähne und nachgeschaltete Natronkalkrohre abschließbar. Am dritten Schenkel des T-Stückes war zur kohlensäurefreien Filtration mit einem Gummistopfen eine

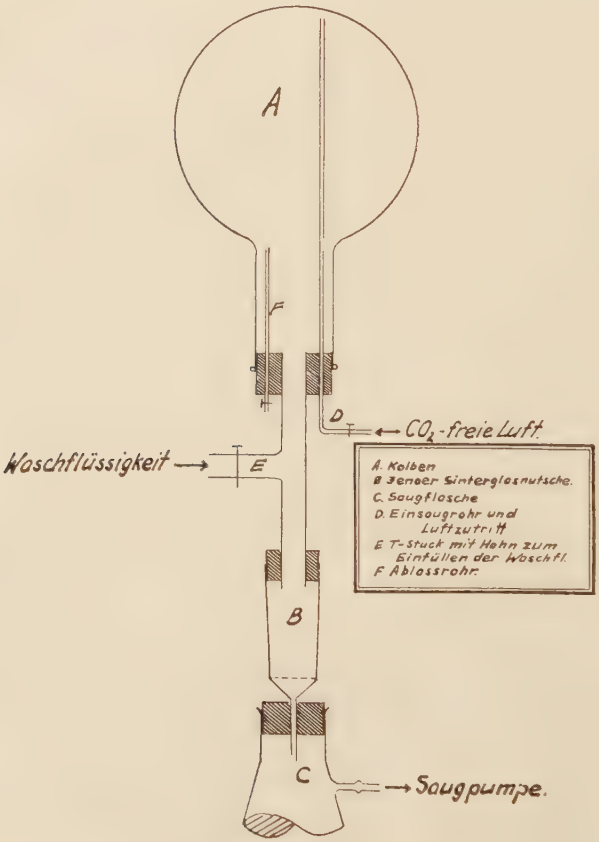


**Abb. 1**

Jenaer Sinterglasnutsche (B) mit Saugflasche (C) angebracht.

Für die Füllung und für die Durchführung der Fällung wurde die angesetzte Saugflasche entfernt und der Rundkolben auf einen Strohkranz gestellt. Nachdem das Ansatzrohr der Filternutsche gegen das Eindringen von Luftkohlensäure mit einem Na-

tronkalkrohr abgeschlossen worden war, wurden in den Kolben 5½ Liter Natronlauge eingefüllt. Zu dieser wurde dann durch das Rohr D unter Saugen mit der Vakuumpumpe am Ansatz des T-Stückes die vorbereiteten 500 $cm^3$ des Chloridlösungsgemisches gebracht. Der entstehende Niederschlag schien zuerst schleimig zu sein, ballte sich jedoch in kurzer Zeit zu kleinen Flocken zusammen. Hatten sich diese Flocken abgesetzt, so sah man, daß die überstehende Flüssigkeit immer noch getrübt war. In der Lösung schwebte eine äußerst feine Bildung fast kolloider Natur, die sich auch nach längerer Zeit nicht absetzte und bei der es sich, wie ich später feststellen konnte, um Calciumhydroxyd in allerfeinster Verteilung handelte.

War die Flockenbildung in der Fällung beendet, so wurde die Saugflasche aufgesetzt und die Apparatur um 180° gedreht, so daß jetzt die Saugflasche auf dem Tische stand. Die Fällung setzte sich nun im Halse des Kolbens ab, so daß mit Hilfe des Rohres F der größte Teil der durch Kalkhydrat leicht getrübten Lösung abgelassen werden konnte, ohne daß Teile des im Kolbenhals befindlichen Niederschlages mitgerissen wurden. Diese Art der Trennung bedeutete eine wesentliche Abkürzung der Filtrationszeit, besonders da die Niederschläge sehr schwer filtrierbar waren. Nun wurde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, wobei ein Filtrat durch das Filter ging, das dieselbe Kalkhydrattrübung aufwies, wie die abgelassene Flüssigkeit; ich durfte also annehmen, daß keine nachweisbaren Mengen dieses feinverteilten Calciumhydroxyds in dem Niederschlage haften geblieben waren. Beim Ablassen der Lösung und bei der darauffolgenden Filtration diente das Rohr E, verschlossen mit Natronkalkrohren, als Lufteinlaß.

Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag mit Methylalkohol zur Entfernung von Natriumhydroxyd und mit Äther gewaschen und zur letzten Trocknung mehrere Tage im Exsikkator über Calciumchlorid und Natronkalk unter Vakuum aufbewahrt.

Das beschriebene Verfahren wurde zur Ausführung von 2 Versuchsreihen angewandt, von denen ich die eine bei 20° (Zimmertemperatur), die andere

bei 50°—60° durchführte, um damit zugleich einen Einblick in den Einfluß der Temperatur auf die Bildung der gesuchten Verbindungen zu gewinnen. Ich bezeichne die Fällung bei 20° im folgenden als Präparat I, die bei 50° als Präparat II.

Rein äußerlich war der Reaktionsablauf bei beiden Versuchstemperaturen der gleiche. Im Augenblick der Fällung zeigt sich bei beiden Niederschlägen etwas freies Eisenhydroxyd, kenntlich an der braunen Farbe einzelner Flocken, das jedoch bald gebunden wurde; Präparat I wurde in kurzer Zeit rein weiß, Präparat II blieb dagegen ganz schwach bräunlich.

### c) Untersuchung der Ferrithydrate

#### α) Chemische Analyse

Die Fällungsprodukte wurden zunächst in bekannter Weise analysiert. Die gefundenen Analysenzahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

| | Präparat I | Präparat II |
|---|---|---|
| CaO . . . . . | 35.4 % | 43.5 % |
| $Fe_2O_3$ . . . . . | 25.0 % | 31.7 % |
| Glühverlust . . . . . | 39.7 % | 24.9 % |
| Molverhältnis $CaO : Fe_2O_3 : H_2O$ . . | 4.03 : 1 : 14.08 | 3.91 : 1 : 6.96 |

Nach diesen Zahlen enthalten beide Niederschläge recht genau 4 Mol Calciumoxyd auf 1 Mol Eisenoxyd; ein Unterschied besteht dagegen in der Wassermenge der beiden Präparate; die Fällung I enthält nach den Analysen 14 Mol, die Fällung II nur 7 Mol Wasser.

Wenn es auch naheliegt, jetzt schon anzunehmen, daß es sich bei beiden Präparaten um Tetracalciumferrithydrat handelt, so muß man doch berücksichtigen, daß durch die Analyse nur die Bruttozusammensetzung ermittelt wurde; liegt sie auch sehr nahe bei dem Molverhältnis 4 : 1, so kann aber doch der Zufall dabei eine Rolle gespielt haben.

Zunächst wäre es denkbar, daß die Präparate Mischungen aus zwei verschiedenen Verbindungen sind, von denen die eine mehr, die andere weniger

als 4 Mol Kalk enthalten könnte. Jedoch war bei meinen Fällungen das Kalkangebot so reichlich, daß die Entstehung einer kalkarmen neben einer kalkreichen Verbindung — und zwar sowohl bei 20° als auch bei 50° in einem ganz bestimmten Mengenverhältnis — keinerlei Wahrscheinlichkeit für sich hatte.

Nicht so leicht von der Hand zu weisen war dagegen die Möglichkeit, daß weniger als 4 Mol Kalk mit dem Eisenoxyd in chemischer Bindung stehen, die darüber hinausgehende Menge bis zu 4 Mol dagegen nur adsorbtiv gebunden sei. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich chemische und röntgenographische Untersuchungen ausgeführt.

Bei der chemischen Prüfung auf freies Kalkhydrat bediente ich mich des Verfahrens von E. Emley[9]). Bei diesem Verfahren suspendiert man das zu untersuchende Präparat in einem Gemisch von 5 Vol. wasserfreiem Alkohol und 1 Vol. wasserfreiem Glycerin, erwärmt unter Schütteln am Rückflußkühler und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit einer Lösung von wasserfreiem Ammonacetat in absolutem Alkohol auf farblos. Das Calciumoxyd oder -hydroxyd bildet dabei mit dem Glycerin ein Calciumglycerat und dieses reagiert mit dem Ammoniumacetat unter Abspaltung von Ammoniak; das letztere entweicht. Durch dieses Verfahren von Emley ist ein lange vergeblich gesuchter Weg gefunden worden, um freien Kalk von solchem Kalk zu unterscheiden, der an sehr schwache Säuren gebunden ist und daher schon durch Wasser hydrolytisch abgespalten wird. Wegen dieser Gefahr hydrolytischer Kalkabspaltung muß man sich bei der Ausführung des Emley'schen Verfahrens, das heute für die Bestimmung von freiem Kalk in den Zementen allgemein üblich ist, sehr genau an die Arbeitsvorschrift halten und mit wasserfreiem Glycerin und wasserfreiem Alkohol arbeiten.

Als ich meine Präparate I und II der Prüfung auf freiem Kalk nach Emley unterwarf, beobachtete ich gewisse Störungen, trotzdem ich mit Reagenzien arbeitete, die für die Bestimmung des freien Kalkes im Zement dauernd im Gebrauch waren und der

Arbeitsvorschrift genügten. Die Titrationen, die bei Zementen normalerweise in 2 bis 3 Stunden beendet sind, dauerten bei meinen Versuchen 8 Stunden und länger und auch dann war das Ende der Reaktion nicht scharf festzustellen, weil bei längerem Stehenlassen immer noch wieder Rosafärbung auftrat.

Eine Nachprüfung von Alkohol und Glycerin mit wasserfreiem Kupfersulfat ließ die Anwesenheit von Wasser in den Reagenzien nicht erkennen. Als ich jedoch die Titrationen unter Benutzung von ganz frisch über Kalk destilliertem Alkohol und frisch von Schering-Kahlbaum bezogenem wasserfreiem Glycerin „doppelt destilliert" wiederholte, konnte ich einen einwandfreien Reaktionsablauf erreichen und feststellen, daß meine Präparate freies Kalkhydrat in der Tat nicht enthielten. Wiederholte ich aber die Versuche mit Lösungen, die auch nur wenige Tage in gut verschlossenen Glasflaschen gestanden hatten, so wurde die Reaktion bereits wieder unscharf, und je älter die Lösungen wurden, desto größer wurde der Anteil an scheinbar freiem Kalkhydrat.

Hier mag eingeschaltet werden, daß sich das lästige Destillieren dadurch vermeiden ließ, daß ich Alkohol und Glycerin vor dem Gebrauch längere Zeit mit fein gepulvertem Tricalciumaluminat schüttelte und mit Ammonacetat austitrierte. Mit den solcher Art vorbehandelten Lösungen konnte ich in meinen Präparaten I und II ebenfalls kein freies Kalkhydrat nachweisen.

Aus meinen Untersuchungen über den Gehalt meiner Präparate an freiem Kalk schließe ich, daß freies Kalkhydrat in der Tat nicht vorhanden war, daß aber der Kalk in den Ferrithydraten, die ich in Händen hatte, weniger fest gebunden und also leichter abspaltbar ist, als etwa in den wasserfreien Silikaten, Aluminaten und Ferriten des Calciums, aus denen sich der Portlandzementklinker aufbaut. Hierfür spricht die außerordentliche Empfindlichkeit der Titration gegen die hydrolitische Wirkung selbst allerkleinster Wassermengen. Allerdings scheint nur ein Teil des vorhandenen Kalkes sich so überaus leicht aus seiner ferritischen Bindung zu lösen, eine Feststellung, die vielleicht für die Frage nach dem

konstitutionellen Aufbau des Tetracalciumferrithydrats von Bedeutung sein kann.

Nachdem so auf chemischem Wege festgestellt war, daß die Präparate I und II freies Kalkhydrat nicht enthielten, blieb zu prüfen, ob der durch die Verschiedenheit des Wassergehaltes angedeutete Unterschied zwischen beiden tatsächlich struktureller Natur ist. Ein solcher Nachweis konnte nur auf röntgenographischem Wege und am einfachsten durch Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme geschehen.

β) Röntgenographische Untersuchung

Durch Aufnahme von Röntgendiagrammen hatte ich nicht nur die Möglichkeit, die beiden Präparate I und II unter sich zu vergleichen, sondern ich konnte ihnen auch die Röntgendiagramme aller derjenigen Substanzen gegenüberstellen, die möglicherweise als Verunreinigungen oder Zerfallsprodukte in den Präparaten enthalten sein konnten. Der Natur der Sache nach handelte es sich hierbei um Calciumcarbonat, Calciumhydroxyd und Eisenhydroxyd; bezüglich des letzteren war zu berücksichtigen, daß es in zwei kristallinen Formen als $\alpha$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ oder $\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ vorliegen kann (J. Böhm[38]), W. H. Albrecht[39])). Die erforderlichen Vergleichsdiagramme habe ich teils der Literatur entnommen, teils selbst hergestellt*).

Vom Calciumcarbonat standen mir zwei Aufnahmen zur Verfügung, nämlich die bekannte Aufnahme von E. A. Harrington[41]) und eine Aufnahme aus dem Bestande des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Silikatforschung.

Die Aufnahme des Calciumcarbonats aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, wie auch alle von mir angefertigten Aufnahmen, mit Ausnahme der des $\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$, wurden mit

*) Die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung vorhandenen Aufnahmen und die Röntgenapparatur dieses Instituts wurden mir freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W. Eitel zur Verfügung gestellt. Bei der Anfertigung und Auswertung der Aufnahmen war mir der Leiter der Abteilung für Röntgenforschung des Instituts, Herr Dr. W. Büssem, behilflich.

Cu-k-$\alpha$-Strahlung gemacht; zur Aufnahme des Diagramms des $\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ wurde Co-k-$\alpha$-Strahlung angewandt. Die Linien der Aufnahmen wurden in bekannter Weise auf $\pm$ 0.1 mm genau ausgemessen und die Meßergebnisse auf d(h, k, l)-Werte umgerechnet. Die relativen Intensitäten der Linien wurden geschätzt und in 5 Stufen, „sehr stark" (sst), „stark" (st), „mittel" (m), „schwach" (s) und „sehr schwach" (ss) in die Tabellen aufgenommen.

Tabelle 2

| $CaCO_3$ K. W. I. | | $CaCO_3$ n. Harrington | |
|---|---|---|---|
| d | I | d | I |
| 3.837 | m | | |
| 3.342 | ss | | |
| 3.020 | sst | 3.03 | 10 |
| 2.831 | ss | | |
| 2.483 | st | 2.49 | 4 |
| 2.265 | st | 2.28 | 6 |
| 2.084 | st | 2.10 | 6 |
| 1.910 | st | 1.920 | 8 |
| 1.862 | st | 1.870 | 7 |
| 1.618 | s | 1.602 | 5 |
| 1.596 | m | | |
| 1.517 | m | 1.520 | 5 |
| 1.469 | s | | |
| 1.436 | m | 1.437 | 4 |
| 1.416 | m | | |
| 1.352 | ss | 1.355 | 1 |
| 1.337 | m | | |
| 1.294 | m | 1.295 | 1 |
| 1.239 | ss | 1.235 | 2 |
| 1.230 | m | | |
| 1.178 | m | 1.178 | 2 |
| 1.138 | s | 1.149 | 3 |
| 1.125 | ss | | |
| 1.059 | ss | | |
| 1.042 | m | 1.044 | 3 |
| 1.033 | s | | |
| 1.009 | m | 1.014 | 2 |
| 0.981 | ss | 0.984 | 2 |
| 0.975 | ss | | |
| 0.962 | s | 0.965 | 1 |
| 0.942 | ss | 0.943 | 1 |
| 0.935 | ss | | |

Die d-Werte der beiden Calciumcarbonataufnahmen sind in Tabelle 2 zusammengestellt; sie stimmen ausreichend überein.

Das Calciumhydroxyd ist röntgenographisch von E. A. Harrington[41]) und von G. R. Levi[45]) untersucht worden. Da zwischen der älteren Untersuchung von Levi und der von Harrington erhebliche Unterschiede bestehen, über deren Ursachen ich mir keine Klarheit verschaffen konnte, habe ich selbst eine Aufnahme von Calciumhydroxyd hergestellt. Hierzu bediente ich mich eines Präparates, das unter genau den gleichen Bedingungen aus einer Calciumchloridlösung mit Hilfe von Natriumhydroxyd gefällt war, unter denen auch die zu untersuchenden Präparate I und II gewonnen waren. Bei der Ueberführung des Calciumhydroxyds in das Markröhrchen mußte besondere Vorsicht angewandt werden, um jede Aufnahme von Kohlensäure auszuschließen. Ich verfuhr in der Weise, daß ich eine kleine Menge des Präparats in Methylalkohol aufschlämmte und die Suspension mit Hilfe der Vakuumpumpe in das Markröhrchen aufsog. Tabelle 3 zeigt die Aufnahme

Tabelle 3

| $Ca(OH)_2$ | | $Ca(OH)_2$ n. Harrington | |
|---|---|---|---|
| d | I | d | I |
| 4.920 | sst | | |
| 3.090 | m | 3.11 | 4 |
| 2.630 | sst | 2.63 | 10 |
| 1.928 | st | 1.930 | 8 |
| 1.787 | st | 1.795 | 9 |
| 1.683 | st | 1.685 | 6 |
| 1.552 | ss | 1.555 | 1 |
| 1.480 | m | 1.480 | 6 |
| 1.442 | m | 1.455 | 5 |
| 1.312 | m | 1.312 | 5 |
| 1.208 | ss | | |
| 1.170 | ss | 1.175 | 0.5 |
| 1.140 | s | 1.144 | 4 |
| 1.138 | ss | 1.128 | 1 |
| 1.059 | s | 1.061 | 4 |
| 1.035 | s | 1.038 | 2 |
| 1.011 | s | 1.013 | 2 |
| 0.955 | s | 0.954 | 1 |
| 0.897 | ss | 0.898 | 1 |
| 0.881 | ss | 0.883 | 0.5 |
| 0.861 | ss | 0.861 | 0.25 |
| 0.847 | s | 0.848 | 0.5 |
| 0.809 | s | 0.814 | 0.5 |
| 0.792 | s | 0.790 | 0.25 |

usw.

des Calciumhydroxyds von Harrington neben den d-Werten meiner Aufnahme. Danach fehlt zwar bei Harrington eine starke Linie am Anfang des Diagramms, aber das ist wohl damit zu erklären, daß Harrington Molybdänstrahlung mit kürzerer Wellenlänge verwandte, sonst herrscht völlige Übereinstimmung.

Vom $\alpha$-Eisenhydroxyd, als Mineral meist Goethit genannt, liegt ein Scherrer-Debye-Diagramm vor in der Arbeit von H. Schwiersch[40]) über den thermischen Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums und Eisens. Ich konnte das Diagramm für meine Zwecke übernehmen, da ich aus einer Mitteilung von Herrn Dr. Büssem erfuhr, daß die Aufnahme durch eine unveröffentlichte Aufnahme aus dem Bestande des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Silikatforschung bestätigt ist.

Von H. Schwiersch ist auch ein Scherrer-Debye-Diagramm des $\gamma$-Eisenhydroxyds angefertigt worden. Da Paralleluntersuchungen aber bisher nicht vorliegen, so hielt ich es für zweckmäßig, meinerseits eine Aufnahme dieser Verbindung anzufertigen.

Das $\gamma$-Eisenhydroxyd bildet in der Natur das Mineral Rubinglimmer. Ich besorgte mir ein Präparat dieses Minerals von der Firma Dr. F. Krantz in Bonn und erhielt dasselbe in Form kleiner dunkelroter Blättchen auf größeren Stücken von Brauneisenstein.

Die für die Untersuchung erforderliche Probe stellte ich durch Abschaben der roten Blättchen und nachfolgende Zerkleinerung in der Achatmühle her. Bei der röntgenographischen Untersuchung ergab sich überraschenderweise das Diagramm des $\alpha$-Eisenoxyds, weswegen ich mir eine neue Probe von Rubinglimmer besorgte. Aber auch dieses Mineral lieferte nach der Zerkleinerung in der Achatmühle das Diagramm des $\alpha$-Eisenoxyds. Auf eine Anregung von Prof. Dr. Ramdohr, dem Leiter des Mineralogischen Instituts der Universität Berlin, forschte ich in der Literatur nach und fand, daß ähnliche Beobachtungen bereits von O. Baudisch und L. A. Welo[48]) gemacht worden sind; diese Autoren haben optisch festgestellt, daß $\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ sich in $\alpha$-Eisenoxyd umwandelt, wenn die Substanz

längere Zeit der Mahlwirkung einer Porzellanmühle ausgesetzt wird. Nach meinen Untersuchungen muß ich annehmen, daß bereits eine sehr viel kürzere Behandlung in der Achatmühle die gleiche Umwandlung herbeiführt. Ich habe schließlich eine dritte Aufnahme gemacht und hierzu ein einwandfrei identifiziertes Rubinglimmerpräparat benutzt, das mir Prof. Ramdohr aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Berlin in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte. Dieses Präparat wurde zur Aufnahme lediglich soweit, wie unumgänglich nötig ist, von Hand gepulvert. Das Ergebnis der Aufnahme ist in Tabelle 4 den d-Werten der Aufnahme von H. Schwiersch gegen-

Tabelle 4

| $\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ n. Schwiersch | | $\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| d | I | d | I |
| 7.482 | 3 | | |
| 6.761 | 8 | | |
| 6.100 | 10 | 6.081 | sst |
| | | 4.875 | m |
| | | 4.140 | sst |
| 3.631 | 3 | | |
| 3.281 | 7 | 3.251 | st |
| 3.133 | 1 | | |
| 2.704 | 4 | 2.661 | m |
| | | 2.553 | s |
| 2.466 | 7 | 2.449 | sst |
| 2 360 | 2 | 2.344 | s |
| 2.307 | 2 | 2.239 | s |
| 2.143 | 4 | 2.173 | s |
| 2.080 | 6 | 2.056 | ss |
| 1.932 | 9 | 1.923 | st |
| 1.841 | 2 | 1.837 | ss |
| | | 1.787 | ss |
| 1.730 | 7 | 1.714 | st |
| 1.683 | 1 | | |
| 1.563 | 8 | 1.552 | st |
| 1.517 | 6 | 1.517 | st |
| | | 1.507 | st |
| 1.449 | 4 | 1.442 | ss |
| 1.432 | 6 | 1.426 | ss |
| 1.390 | 2 | 1.380 | s |
| 1.368 | 6 | 1.361 | s |
| 1.312 | 1 | 1.309 | ss |
| 1.265 | 1 | 1.259 | ss |
| usw. | | | |

übergestellt. Schwiersch hat in seiner Arbeit die Abstände der Linien vom Nullpunkt des Diagramms angegeben, es war daher erforderlich, die Zahlen in d-Werte umzurechnen, besonders da Schwiersch mit Eisenstrahlung arbeitete. Wenn man von den beiden ersten Linien des Diagramms von Schwiersch absieht, die bei meiner Aufnahme so nahe am Durchstoßpunkt gelegen haben müssen, daß sie nicht sichtbar waren, so findet man, daß beide Diagramme im wesentlichen übereinstimmen. Die vorhandenen kleinen Abweichungen können vielleicht auf eine geringe Umlagerung des von Schwiersch benutzten Präparats zurückzuführen sein.

Um ein Letztes zu tun, habe ich schließlich auch noch eine Scherrer-Debye-Aufnahme von einem Eisenhydroxyd gemacht, das ich mir durch Fällung unter den gleichen Bedingungen herstellte, wie sie bei der Herstellung meiner Calciumferrit-Präparate zur Anwendung gelangt waren. In diesem Präparat ließ sich röntgenographisch die Anwesenheit irgendwelcher kristallinen Bildungen nicht nachweisen.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Röntgendiagramme der Präparate I und II und aller für ihre Beurteilung wichtigen Verbindungen nebeneinander gestellt.

Als Vergleichsaufnahmen wurden benutzt:

Calciumcarbonat (Kaiser-Wilhelm-Institut),
$\alpha$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ (Schwiersch),
$\gamma$-$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$,
Calciumhydroxyd.

Die Tabelle wurde abgekürzt, da die an den Enden der Diagramme liegenden, sehr schwachen Linien doch keinerlei Beweiswert haben.

Ein Vergleich der einzelnen Diagramme zeigt, daß in meinen beiden Präparaten zweifellos neue Verbindungen vorliegen, die mit keinem der übrigen Stoffe übereinstimmen. Demnach ist auch durch die röntgenographische Untersuchung festgestellt, daß unter den von mir angewandten und an Pelouze angelehnten Versuchsbedingungen Verbindungen der Formel $4\,CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$ erhalten werden.

Die Röntgendiagramme lehren aber weiter, daß wir es bei den beiden Präparaten I und II, die bei verschiedener Temperatur erhalten wurden und die

Tabelle 5

| $\alpha$-$Fe_2O_3$ ·1 $H_2O$ | | $\gamma$-$Fe_2O_3$ ·1 $H_2O$ | | Präp. I | | Präp. II | | $Ca(OH)_2$ | | $CaCO_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I |
| 5.140 | 1 | 6.081 | sst | | | | | | | | |
| | | | | 5.082 | ss | | | | | | |
| 4.560 | 1 | 4.875 | m | | | | | 4.920 | sst | | |
| | | | | | | 4.426 | st | | | | |
| 4.130 | 9 | 4.140 | sst | | | | | | | | |
| | | | | 3.873 | sst | | | | | | |
| 3.724 | 1 | | | | | | | | | 3.837 | m |
| 3.373 | 2 | | | | | | | | | 3.342 | ss |
| | | | | | | 3.319 | s | | | | |
| | | 3.251 | st | | | | | | | | |
| | | | | | | 3.133 | st | | | | |
| | | | | | | | | 3.090 | m | 3.020 | sst |
| 2.958 | 2 | | | | | | | | | | |
| | | | | 2.931 | sst | | | | | | |
| | | | | | | | | | | 2.831 | ss |
| | | | | | | 2.799 | st | | | | |
| | | | | 2.723 | st | | | | | | |
| 2.679 | 10 | 2.661 | m | | | | | 2.630 | sst | | |
| 2.582 | 2 | | | | | 2.588 | sst | | | | |
| | | 2.553 | s | | | | | | | | |
| | | | | 2.477 | s | 2.477 | s | | | 2.483 | st |
| 2.438 | 10 | 2.449 | sst | | | | | | | | |
| 2.344 | 1 | 2.344 | s | 2.333 | sst | | | | | | |
| | | 2.239 | s | | | 2.291 | st | | | | |
| | | | | | | | | | | 2.265 | st |
| 2.239 | 4 | | | | | | | | | | |
| | | | | 2.203 | ss | | | | | | |
| 2.183 | 8 | 2.173 | s | | | | | | | | |
| | | | | 2.123 | m | | | | | | |
| | | 2.056 | ss | | | | | | | 2.084 | st |
| | | | | | | 2.046 | st | | | | |
| 2.000 | 1 | | | 2.009 | ss | 1.995 | m | | | | |
| 1.910 | 2 | 1.923 | st | 1.923 | s | 1.910 | st | 1.928 | st | 1.910 | st |
| | | 1.837 | ss | | | | | | | 1.862 | st |
| | | | | 1.820 | s | | | | | | |
| 1.799 | 2 | 1.787 | ss | | | 1.778 | m | 1.787 | st | | |
| | | | | | | 1.750 | m | | | | |
| 1.718 | 9 | 1.714 | st | | | | | | | | |
| 1.690 | 4 | | | 1.695 | sst | 1.683 | sst | 1.683 | st | | |
| 1.660 | 4 | | | 1.652 | st | | | | | | |
| 1.600 | 4 | | | | | 1.603 | ss | | | 1.618 | ss |
| | | | | | | | | | | 1.596 | m |
| | | | | | | 1.581 | s | | | | |
| 1.560 | 9 | 1.552 | st | 1.549 | m | | | 1.552 | ss | | |
| 1.510 | 6 | 1.517 | st | | | | | | | 1.517 | m |
| | | 1.507 | st | 1.479 | s | 1.479 | s | 1.480 | m | | |
| | | | | 1.466 | s | | | | | 1.469 | s |
| 1.449 | 8 | 1.442 | ss | | | 1.442 | s | 1.442 | m | 1.436 | m |

sich durch einen beträchtlichen Unterschied im Kristallwassergehalt voneinander unterscheiden, mit zwei Verbindungen zu tun haben, die tatsächlich in ihrem Aufbau so wesentlich voneinander verschieden sind, daß die Röntgendiagramme keine Ähnlichkeit miteinander zeigen.

Näheren Einblick in die Kristallstruktur der Präparate hoffte ich mit Hilfe des Mikroskops zu bekommen, stieß jedoch hier auf Schwierigkeiten, denn die einzelnen Kristallindividuen der Ferrithydrate waren so klein, daß sie erst bei 1000facher Vergrößerung einzeln zu erkennen waren. Dabei waren dann die optischen Störungen so stark, daß man nicht einmal die Kristallumrisse erkennen konnte.

Ich möchte daher auf eine weitere Diskussion über die röntgenographisch nachgewiesenen Unterschiede in der Gitterstruktur der Präparate I und II verzichten und lediglich feststellen, daß ein bei 20° gefälltes Tetracalciumferrithydrat 14 Mol, ein bei 50° gefälltes 7 Mol Wasser enthielt. Aussagen darüber, ob das Wasser chemisch oder adsorbtiv gebunden war, lassen sich nicht machen. Daß die Zahlen an sich eine erhebliche Wahrscheinlichkeit für sich haben, zeigt uns ein Vergleich mit den von L. Forsén[42]) zusammen mit C. R. W. Mylius[43]) festgestellten Kristallwasserzahlen des Tetracalciumaluminathydrats. Die Forscher stellten fest, daß dieses Aluminat 13 Mol Kristallwasser hat; aus diesem Hydrat entsteht beim Erhitzen auf 105° eine Verbindung mit 7 Mol Wasser.

### d) Zusammenfassung

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe können wir also abschließend feststellen, daß es zwei kalkgesättigte Ferrithydrate mit der Formel

$$4\,CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$$

gibt, und können als wahrscheinlich annehmen, daß die eine Verbindung 14, die andere 7 Mol Kristallwasser hat.

Über die Bildungsbedingungen der Verbindungen wissen wir, daß sie in einer etwa viertelnormalen alkalischen Lösung entstehen. Die Verbindungen wurden im wesentlichen aus den Hydroxyden in statu nascendi gebildet, ihre Entstehung war aber auch, wie es das Weißwerden der anfangs bräun-

lichen Fällungen zeigte, in beschränktem Maße durch Aneinanderlagerung der freien Hydroxyde möglich. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Meinung von Le Chatelier, nach der man Calciumferrithydrate auch aus gefälltem Eisenhydroxyd und Kalkwasser gewinnen kann.

Wenn auch dem Verfahren von Le Chatelier für die präparative Herstellung von Calciumferrithydraten keine große Bedeutung beigemessen werden konnte, da der Forscher angab, daß er damit keine analysenreinen Präparate erzielt hätte, selbst nachdem er das Eisenhydroxyd mehrere Monate mit Kalkwasser geschüttelt hatte, so ist es doch für Untersuchungen über die Entstehung von Calciumferrithydraten aus anhydrischen Calciumferriten von großer Wichtigkeit, zu wissen, ob man mit der Tatsache an sich, daß freies Eisenhydroxyd Kalk bindet, rechnen kann.

Um die Angabe von Le Chatelier nachzuprüfen, führte ich einige qualitative Versuche aus; ich fällte aus einer entsprechenden Menge Eisenchloridlösung mit Ammoniak etwa 20 mg Eisenhydroxyd, spülte den Niederschlag mit 100 $cm^3$ Wasser in 300 $cm^3$ gesättigtes Kalkwasser und schüttelte 5 Monate lang in einem Wasserthermostaten bei 20°. Nach dieser Zeit waren 18 mg CaO aus dem Kalkwasser verschwunden und die Farbe des anfänglich tiefbraunen Eisenhydroxyds war merklich heller geworden. Wenn man auch infolge der geringen angewandten Mengen keine Berechnungen anstellen kann, so kann doch die Angabe Le Chateliers, daß auch gealtertes Eisenhydroxyd bei lang andauernder Einwirkung Kalk zu binden vermag, als bestätigt gelten.

### C. Die Reaktion zwischen den Calciumferriten und Wasser

Nachdem ich festgestellt hatte, daß unter geeigneten Arbeitsbedingungen auf nassem Wege ein Tetracalciumferrithydrat erhalten werden kann, durfte ich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch die anhydrischen Ferrite durch einen Hydratationsvorgang in Ferrithydrate übergeführt werden können. Es ergab sich hieraus die Aufgabe, festzustellen, welche Reaktionsprodukte bei der

Einwirkung von Wasser auf die anhydrischen Ferrite entstehen und welches die Gleichgewichtsbedingungen für die Verbindungen sind.

### 1. Theoretische Grundlagen

Verwandelt sich eine anhydrische Verbindung durch Wasseraufnahme in ein oder mehrere Hydrate, so ist das Ergebnis einer solchen Umwandlung verhältnismäßig leicht zu übersehen, wenn die Reaktion in absehbarer Zeit unter Aufbrauch der Ausgangssubstanz zum Gleichgewicht führt. Dagegen werden die Verhältnisse verwickelt, wenn die Reaktion sehr langsam verläuft oder durch das Auftreten von Hemmungen vorzeitig zum Stillstand kommt. Für beide Fälle liegen Erfahrungen vor, die den Ansatz und die Durchführung meiner Versuche mitbestimmen mußten.

#### a) Vollständiger Reaktionsablauf

##### α) Kristalline Umwandlungsprodukte

Führt der Hydratationsprozeß zur Entstehung eines oder mehrerer kristalliner Hydrate, so stellen sich einfache Gleichgewichte ein, die von der Phasenregel beherrscht werden. Allerdings wird es sich bei den Ferrithydraten nicht einfach um Lösungsgleichgewichte handeln, etwa wie bei der Hydratation des Gipses, sondern es läßt sich für die Ferrithydrate voraussehen, daß bei ihren Gleichgewichtsbeziehungen die Hydrolyse eine bestimmende Rolle spielen wird.

Da nämlich das gebildete Calciumferrithydrat, wie immer es sonst zusammengesetzt sein mag, jedenfalls ein Salz der starken Base Calciumhydroxyd und der sehr schwachen Säure Ferrihydroxyd ist, so muß das Salz in der Lösung zu einem merklichen Anteil in freie Base und freie Säure aufgespalten werden und letztere muß, weil sie schwer löslich ist, in den Bodenkörper gehen. Es ist also die Bildung eines Kalkwassers zu erwarten, dessen Konzentration durch den Grad der Hydrolyse bedingt wird.

Existieren mehrere Calciumferrithydrate mit verschiedenem Molverhältnis zwischen Calciumoxyd und Eisenoxyd, so muß es für jedes dieser Ferrithydrate einen bestimmten Konzentrationsbereich des

Kalkwassers geben, mit welchem das betreffende Ferrithydrat jeweils im Gleichgewicht ist.

Haben wir die Ausgangsmengen so gewählt, daß in der festen Phase zwei verschiedene Hydrate vorliegen müssen, so kann mit diesen festen Phasen nach der Gibbs'schen Phasenregel nur ein Kalkwasser von einer ganz bestimmten Kalkkonzentration im Gleichgewicht sein, von einer Kalkkonzentration, die sowohl den hydrolytischen Existenzbedingungen des einen, wie auch des anderen Hydrats genügt. Fügen wir zu einem solchen System eine kleine Menge Kalk hinzu, so wird ein entsprechender Teil des kalkarmen Hydrats in das kalkreichere verwandelt, ohne daß die Lösungskonzentration sich hierbei ändert. Geben wir dagegen mehr Kalk zu, als das kalkarme Hydrat aufnehmen kann, so wird schließlich nur noch das kalkreichere vorliegen und die Flüssigkeit wird den überschüssigen Kalk lösen. Setzen wir die Kalkzugabe fort, so kommen wir endlich auch an die obere Beständigkeitsgrenze der bisher kalkreichsten Verbindung und diese muß in eine noch kalkreichere Verbindung übergehen, wenn es eine solche gibt, wobei sich zunächst wieder ein singulärer Punkt in der Konzentration des Kalkwassers einstellt.

Geht man von vornherein von Kalkwässern verschiedener Konzentration aus, so kann man aus der Zahl der bei den Versuchen auftretenden singulären Punkte erkennen, wieviel Hydrate es gibt; aus der Analyse kann man ihre Formel erfahren.

### β) Amorphe Umwandlungsprodukte

Diese einfachen Gleichgewichtsbeziehungen können Störungen erfahren oder ganz verdeckt werden, wenn die entstehenden Hydrate amorph oder von gelförmiger Natur sind. Solche Störungen sind bei den Hydraten der Aluminate und Silikate des Calciums vielfach beobachtet worden.

Zunächst kann sich die große Gesamtoberfläche der Teilchen durch Oberflächenadsorption von Fremdstoffen bemerkbar machen. So haben z. B. H. Kühl und A. Mann[22]) festgestellt, daß die Bruttozusammensetzung des Calciumsilikathydrats infolge einer Adsorption von Kalk für das Molverhältnis $CaO : SiO_2$ von 1 : 1 bis 2 : 1 schwanken kann, ohne

an ein stöchiometrisches Verhältnis gebunden zu sein, je nachdem das Hydrat in einer kalkärmeren oder kalkreicheren Lösung entstanden ist.

Solche gelförmigen Hydrate, wie sie Kühl und Mann in Händen hatten, haben überdies eine starke Neigung, aneinander festzuhaften und Konglomerate zu bilden, die gegen mechanische Einwirkungen sehr widerstandsfähig sein können. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß sich um die einzelnen Körner des anhydrischen Materials herum zähe Hüllen aus hydratischen Substanzen legen, durch die die direkte Einwirkung der Lösung auf das Anhydrid so sehr verzögert oder gar verhindert wird, daß eine glatte Einstellung des Gleichgewichts nicht mehr möglich ist. Wir kommen damit zu Erscheinungen, die gerade für den Hydratationsablauf des Portlandzementes und seiner einzelnen Bestandteile typisch sind.

b) Unvollständiger Reaktionsablauf

Die Hydratation des Portlandzements und anderer Mörtelstoffe vollzieht sich nämlich in einem Brei aus dem Mörtelstoff und dem Anmachewasser, also in einem System fest-flüssig, in dem der flüssige Anteil so niedrig wie möglich gehalten wird. Da es sich bei allen Mörtelmaterialien um schwer lösliche Stoffe handelt, die ihrerseits durch den Hydratationsprozeß wieder in andere schwer lösliche Stoffe übergehen und da diese Reaktionen langsam verlaufen, so hat man es in allen erhärtenden Mörteln mit Systemen zu tun, in denen neben einer, ihrer Menge nach geringen flüssigen Phase die festen Ausgangsstoffe und die festen Neubildungen nebeneinander vorhanden sind, wobei das Ganze durch die Gelstruktur der Neubildungen mehr und mehr zu einer festen Masse verkittet wird.

Dieses Nebeneinander von „Neubildungen" und „unzersetzter Mörtelsubstanz" macht die Untersuchung solcher Systeme schwierig. Man hat zunächst versucht, dieser Schwierigkeit dadurch Herr zu werden, daß man die Mörtelsubstanz soweit wie nur irgend möglich zerkleinerte und den Anteil der flüssigen Phase vermehrte; man hoffte, so zu einer erheblichen Reaktionsbeschleunigung zu kommen, den vollständigen Verbrauch der Mörtelsubstanz in

absehbarer Zeit zu erreichen und damit die Bedingungen für ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und den Neubildungen zu schaffen. Ein wesentlicher Erfolg war hiermit aber nicht zu erreichen.

Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten brachte das Arbeitsverfahren von H. Kühl und T. Wang[44]), bei welchem an Stelle des technischen Zementmehles verhältnismäßig grobe Zementgrieße für die Untersuchung des Hydratationsvorganges benutzt wurden. Wang konnte durch intensives Schütteln solcher Zementgrieße mit Kalkwasser einen Reaktionsablauf herbeiführen, der — bei Innehaltung geeigneter Versuchsbedingungen — dem Reaktionsablauf im Mörtelbett weitgehend ähnelte, der aber gestattete, die Neubildungen von den unzersetzten Grießen und beide wieder von der flüssigen Phase zu trennen. Durch getrenntes Analysieren von Neubildungen, Grießen und flüssiger Phase konnten weitreichende Einblicke in die Art der Neubildungen und in den Reaktionsmechanismus an der Grenzfläche zwischen Zement und Anmachewasser gewonnen werden.

Bei Versuchen dieser Art bildet die flüssige Phase — genau wie im Mörtelbett — die Durchgangsstation, durch die die Umwandlung der anhydrischen Ausgangssubstanz in die hydratischen Neubildungen in der Regel hindurchgehen wird, indem sich die Ausgangssubstanzen in der Flüssigkeit auflösen und die Neubildungen aus ihr ausgeschieden werden. Nur ausnahmsweise kann eine Wasseranlagerung oder ein Wassereintritt unmittelbar an oder in den Molekülen der Ausgangssubstanz in Frage kommen.

Bei einem Reaktionsablauf der gedachten Art kann sich zwischen flüssiger Phase und Bodenkörper kein heterogenes Gleichgewicht einstellen, solange nicht die Ausgangssubstanz aufgebraucht ist; wohl aber kann ein mehr oder weniger „stationärer" Zustand in der Flüssigkeit eintreten, wenn nämlich sich Inlösunggehen der anhydrischen und Ausscheidung der hydratischen Substanz die Waage halten. Die Feststellung eines solchen stationären Zustandes in der flüssigen Phase wird oft wichtige Schlüsse auf den Reaktionsablauf gestatten.

Solange sich die Konzentrationsverhältnisse in der flüssigen Phase ändern, kann auch die Zusammen-

setzung der aus der Flüssigkeit ausgeschiedenen Neubildungen veränderlich sein. Durch die Analyse der von Flüssigkeit und Ausgangssubstanz abgetrennten Neubildungen werden wir hierüber Auskunft erhalten. Daneben können wir an den Grießen der Ausgangssubstanz Korrosionserscheinungen und im Zusammenhang damit Änderungen der chemischen Zusammensetzung beobachten, wenn die Grieße nicht als Ganzes in Lösung gehen, sondern einzelne Bestandteile vorwiegend oder ausschließlich in Lösung schicken oder Wasser unmittelbar aufnehmen.

Nicht immer liegen die Dinge so einfach, wie es für diese etwas schematische Besprechung zunächst angenommen wurde. Oft treten vielmehr Komplikationen auf und diese können bedingt sein entweder durch Abrieb fester, noch nicht hydratisierter Bestandteile der Ausgangssubstanz oder durch festes Anhaften der Neubildungen an der Ausgangssubstanz. Sehr störend, aber darum besonders wichtig, ist der Fall, daß gelförmige Neubildungen fest am Korn der Ausgangssubstanz haften und dieses einhüllen. Kommen solche Umhüllungen zustande, so haben wir es nicht mehr unmittelbar mit der Reaktion zwischen anhydrischer Ausgangssubstanz und Flüssigkeit zu tun, sondern dann muß die Reaktion durch die Gelhülle hindurchgehen. Damit gewinnt man oft den Vorteil, daß sich zwischen der äußeren Umgrenzung der Gelhülle und der flüssigen Phase eine Beziehung herstellt, die einem chemischen Gleichgewicht sehr nahekommt; dafür wird der Gesamtmechanismus des Reaktionsablaufes aber verwickelt und unübersichtlich, weil sich dann innerhalb der Gelhülle ein nicht leicht zu fassendes Konzentrationsgefälle einstellen muß.

Das Verfahren von Kühl und Wang ist in der Folgezeit von H. Berchem (s. Lit. Nr. 46), F. Kaempfe (s. Lit. Nr. 47) und A. Chi Yü[26]) im hiesigen Institut weiter entwickelt worden, und so war es auch für mich gegeben, auf dieses Verfahren zurückzugreifen, wenn es mir nicht gelang, mit sehr fein zerkleinerten Ausgangsstoffen zu deren völligen Verbrauch und damit zu einem Lösungsgleichgewicht zwischen der hydratisierten Substanz und der flüssigen Phase zu kommen.

## 2. Versuchsausführung

### a) Herstellung der Präparate

Die zu den Versuchen benötigten wasserfreien Verbindungen Dicalciumferrit, Tetracalciumaluminatferrit und — da ich die Absicht hatte, auch einige Versuche mit diesem Ferrit auszuführen — Monocalciumferrit stellte ich mir aus reinen Substanzen der Schering-Kahlbaum A.G. her. Ich verwandte:

Eisenoxyd „aus Oxalat"
Aluminiumoxyd „rein"
Calciumcarbonat „gefällt D.A.B. 6".

Zur Darstellung von Mono- und Dicalciumferrit habe ich die, gemäß den Formeln $CaO \cdot Fe_2O_3$ und $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$, hergestellten und gut vermahlenen Rohmischungen von Eisenoxyd und Calciumcarbonat mit Wasser zu Kugeln von Haselnußgröße verformt und in einem Silitwiderstandsofen auf Platinblech zwei Stunden gebrannt. Da beide Verbindungen inkongruent schmelzen, durfte ich nicht über den Zersetzungspunkt erhitzen, ich brannte daher das Monocalciumferrit bei 1180°, das Dicalciumferrit bei 1390°. Durch das Brennen waren die Kugeln der Substanzen erheblich zusammengesintert und hatten schwarze Farbe angenommen. Sofort nach dem Brennen wurde mit einer Durchschnittsprobe jeden Materials eine Untersuchung auf freies Calciumoxyd nach der Methode von Emley durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß weder das hergestellte Dicalciumferrit noch das Monocalciumferrit freien Kalk enthielt.

Zur Herstellung des Tetracalciumaluminatferrits wurden der Formel $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ entsprechend eingewogene Mengen von Calciumcarbonat, Aluminiumoxyd und Eisenoxyd in einer Porzellankugelmühle gut vermahlen und zu Kugeln geformt. Da der Schmelzpunkt der Verbindung nach Angabe von Hansen, Brownmiller und Bogue[4]) bei 1415° ± 5° liegt, mußte ich als Schmelztemperatur mindestens 1420° wählen, obwohl nach der bereits erwähnten Arbeit von H. Kühl und R. Rasch[13]) schon bei dieser Temperatur die Gefahr einer Dissoziation des Eisenoxyds zu Magnetit und Sauerstoff besteht. Ich habe diese Schwierigkeit dadurch umgangen, daß ich auf das Vermahlen des Rohmehls besondere Sorg-

falt verwandte und die Zeit des Erhitzens möglichst abkürzte. Nachdem die Kugeln niedergeschmolzen waren, habe ich die Schmelze nur noch wenige Minuten der Temperatur von 1420° ausgesetzt und sie dann sogleich aus dem Ofen entfernt.

Nach dem Abkühlen zeigte sich der Schmelzkuchen als eine undurchsichtige braunschwarze Masse, die auf der Oberfläche ausgeprägte Kristallstrukturen hatte. Die zerkleinerte Masse wurde zunächst auf Eisenoxydul geprüft, der Befund war jedoch negativ. Ebenso zeigte sich durch eine Emley-Analyse, daß kein freies Calciumoxyd vorhanden war. Für die geplanten Schüttelversuche mußte ich mir von meinen Präparaten Feinmehl und Grieß herstellen. Das Feinmehl gewann ich durch Mahlen in der Achatmühle und Absieben auf dem Siebe DIN 100 (10 000 Maschen/cm²). Als Grießfraktion wählte ich diejenige zwischen den Sieben DIN 50 und DIN 70, also die gleiche, die auch von H. Kühl und T. Wang benutzt wurde.

Um diese Siebfraktion herzustellen, pulverte ich zunächst die Substanz gröblich und mahlte sie dann in einer Achatmühle. Nach jeweils 2 Minuten Mahldauer wurde auf dem Sieb DIN 50 (2500 Maschen cm²) abgesiebt; das Mahlen und Sieben wurde fortgesetzt, bis alles Mahlgut das Sieb DIN 50 passiert hatte. Dieses Material wurde dann mit Hilfe des Siebes DIN 70 (4900 Maschen/cm²) in Feines und Grieß getrennt. Der Grieß hatte nach den Maßen der benutzten DIN-Siebe eine durchschnittliche Korngröße zwischen 88 und 120 µ; er wurde durch Waschen mit Alkohol entstaubt und bei 110° getrocknet.

### b) Schüttelversuche mit Dicalciumferrit

Wenn ich auch wußte, daß von den beiden Verbindungen des Eisens, die als wichtige Bestandteile für den Aufbau der Zemente in Betracht kommen, das Tetracalciumaluminatferrit weitaus lebhafter mit Wasser reagiert als das Dicalciumferrit, so habe ich meine Versuche über die hydrolytischen Gleichgewichte zwischen den Ferrithydraten und der wässerigen Lösungsphase doch mit dem Dicalciumferrit begonnen. Bestimmend hierfür war, daß ich es beim Dicalciumferrit nur mit 2 Bestandteilen (Eisenoxyd

und Kalk) zu tun hatte und daß infolgedessen die hydrolytischen Gleichgewichte wesentlich einfacherer Natur sein mußten, als bei Benutzung der ternären Verbindung Tetracalciumaluminatferrit als Ausgangssubstanz.

Allerdings mußte ich damit rechnen, daß das Dicalciumferrit außerordentlich träge reagieren würde, und aus diesem Grunde habe ich zunächst von jeder Untersuchung der Neubildungen abgesehen und nur versucht, unter möglichst günstigen Arbeitsbedingungen das hydrolytische Gleichgewicht zu ermitteln, das sich einstellt, wenn Dicalciumferrit mit Wasser oder Kalkwasser reagiert. Die nächste Aufgabe mußte dann sein, unter geänderten Versuchsbedingungen möglichst auch die Neubildungen zu gewinnen, die bei der Reaktion des Dicalciumferrits mit Wasser entstehen.

*a*) Versuche mit Feinmehl von Dicalciumferrit

Für meine Versuche benutzte ich je 1 g feingemahlenes Dicalciumferrit; die in das Reaktionsgefäß eingebrachte Substanz versetzte ich jeweils mit 75 $cm^3$ der Reaktionsflüssigkeit (Wasser oder Kalkwasser) und fügte außerdem noch 10 g Normensand hinzu, um durch die mahlende Wirkung des Sandes jede Hüllenbildung um die reagierenden Ferritkörner auszuschließen und dadurch die Bedingungen für die Erreichung des Gleichgewichts zu verbessern.

Als Schüttelgefäße benutzte ich reagensglasähnliche Gläser aus Jenaer Geräteglas von etwa 100 $cm^3$ Inhalt, die mit Gummistopfen verschließbar waren. Da die Gläser im hiesigen Institut schon seit Jahren im Gebrauch und in dieser Zeit ständig mit Kalkwasser behandelt waren, war die sonst nicht zu übersehende Gefahr einer Alkaliabgabe des Glases und einer Schwefelabgabe der Stopfen praktisch beseitigt.

Die mit dem Reaktionsgemisch beschickten Gefäße wurden in den Schüttelthermostaten bei 20° ± 0,1° eingesetzt und während einer Dauer von 1 bis 6 Tagen geschüttelt. Nach dem Herausnehmen aus dem Thermostaten wurde das Reaktionsgemisch unter Ausschluß der Luftkohlensäure über ein Cella-

filter der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, „1 Min." filtriert, um mit möglichster Sicherheit auch kolloide Anteile zurückzuhalten und ein klares Filtrat mit nur molekulardispers gelösten Stoffen zu erhalten.

Da in sämtlichen Filtraten gelöstes Eisenoxyd gewichtsanalytisch nicht nachweisbar und qualitativ nur durch eine schwache Reaktion auf Ammonrhodanid erkennbar war, so konnten die Filtrate als wesentlichen Bestandteil nur Calciumhydroxyd enthalten; dieses wurde durch Titration mit n/10 Salzsäure bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt und in Abb. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 6

| Schütteldauer i. Tagen | Ausgangslösung i. mg CaO/Ltr. | Endlösung i. mg CaO/Ltr. |
|---|---|---|
| 1 | 750 | 982 |
| 1 | 1000 | 1031 |
| 2 | 750 | 1024 |
| 2 | 1000 | 1035 |
| 3 | 0 | 691 |
| 3 | 300 | 937 |
| 3 | 600 | 1015 |
| 3 | 750 | 1071 |
| 3 | 1000 | 1080 |
| 3 | 1244 | 1039 |
| 4 | 750 | 1081 |
| 4 | 1000 | 1088 |
| 5 | 750 | 1061 |
| 5 | 1000 | 1056 |
| 6 | 750 | 1060 |
| 6 | 1000 | 1039 |
| 6 | 1244 | 1058 |

Betrachtet man die Tabelle und die Abbildung, so erkennt man, daß bei allen Versuchen die Konzentration der Lösung einem Wert von etwas über 1000 mg CaO/Ltr. zustrebt. Bei den Versuchen mit Wasser oder Kalkwasser geringer Konzentration ist nach 3 Tagen diese Konzentration zwar noch nicht

erreicht, es ist jedoch nicht daran zu zweifeln, daß sie erreicht worden wäre, wenn ich die Versuchszeiten verlängert hätte, denn die Endkonzen-

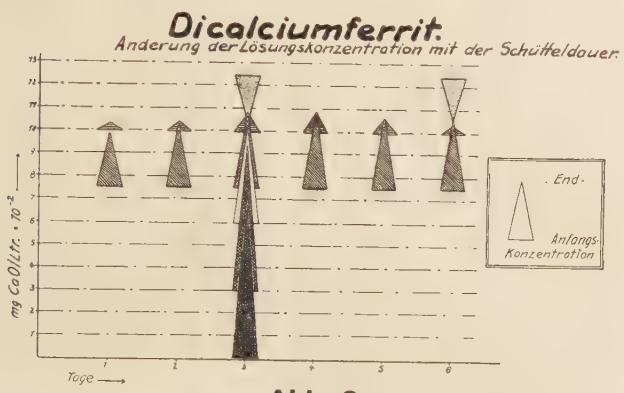


**Abb. 2**

trationen liegen bei diesen Versuchen jeweils erheblich über den Anfangskonzentrationen der Versuche mit den nächst höheren Kalkkonzentrationen in der Ausgangslösung; diese Tatsache ist besonders in der Figur klar erkennbar.

Die Endkonzentrationen der Versuche mit Kalkwässern höherer Konzentration haben nach 3 Tagen Werte erreicht, die man als konstant bezeichnen muß, wenn man berücksichtigt, daß in der Tabelle die Calciumhydroxydkonzentration in Milligramm pro Liter angegeben ist, während ich in Wirklichkeit nur mit 75 $cm^3$ Flüssigkeit arbeitete und hiervon auch nur 50 $cm^3$ für die Analyse benutzen konnte. Die gefundenen Analysenzahlen sind also alle mit 20 multipliziert und die Streuung der einzelnen Werte wird sehr gering, wenn man die in die Tabelle eingetragenen Zahlen durch Division mit 20 wieder auf die gemessenen Werte zurückführt.

Wenn man aus allen Versuchen, bei denen die Endkonzentration über 1030 mg CaO/Ltr. liegt, das Mittel nimmt, so erhält man als diejenige Konzentration, der sämtliche Versuche zustreben, den Wert von 1060 mg CaO/Ltr. Es mag besonders darauf hingewiesen werden, daß dieser Wert mit guter Genauigkeit bei den langfristigen Versuchen nicht nur von unten, sondern auch von oben her, d. h. bei

Anwendung gesättigten Kalkwassers, erreicht wurde.

Da sich der Konzentrationspunkt von 1060 mg CaO/Ltr. von beiden Seiten her eingestellt hat, so kann als erwiesen gelten, daß es sich dabei um einen hydrolytischen Gleichgewichtspunkt handelt, bei welchem ein kalkreiches Ferrithydrat seine Stabilitätsgrenze hat. Hieran ändert sich nichts durch die Tatsache, daß auch bei den langfristigen Versuchen die Ausgangssubstanz niemals ganz aufgebraucht und also ein wirkliches Gleichgewicht niemals erreicht war. Das wird verständlich, wenn man auf die schon mehrfach beschriebene Reaktionsträgheit des Dicalciumferrits zurückgreift. Offenbar reagiert die noch unverbrauchte Ausgangssubstanz so außerordentlich langsam mit der flüssigen Phase, daß durch diese Reaktion die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der flüssigen Phase und den Neubildungen nicht merklich beeinflußt wird; die Ausgangssubstanz verhält sich diesem Gleichgewicht gegenüber gewissermaßen wie ein inerter Stoff. Das ergibt sich nicht nur aus der guten Übereinstimmung, mit der sich die Endkonzentration von 1060 mg CaO/Ltr. eingestellt hat, sondern auch aus der Tatsache, daß ebendieselbe Endkonzentration auch bei ganz langfristigen Versuchen erreicht wurde, von denen später noch die Rede sein wird.

Demnach sagt uns das Ergebnis der Versuchsreihe, daß aus dem Dicalciumferrit bei der Einwirkung von Wasser und Kalkwässern aller Konzentrationen zwei Hydratphasen entstehen, eine kalkreichere und eine kalkärmere, deren hydrolytische Stabilitätsgebiete bei 1060 mg CaO/Ltr. aneinander grenzen. Die kalkreichere Phase muß man nach dem Ergebnis der Synthese-Versuche als Tetracalciumferrithydrat ansprechen; über die kalkärmere Phase läßt sich auf Grund des hydrolytischen Gleichgewichts nur sagen, daß sie weniger als 4 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd enthalten muß; die Entstehung beider Phasen aus dem Dicalciumferrit macht es wahrscheinlich, daß die zweite Phase weniger als 2 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd enthält, denn andernfalls müßte es sich um einen äußerst verwickel-

ten Reaktionsmechanismus handeln. Am nächsten liegt es vorläufig wohl, mit Eisenoxyd neben Tetracalciumferrithydrat zu rechnen.

Um auch die letzten Zweifel daran zu beseitigen, daß unter den genannten Bedingungen Tetracalciumferrithydrat in den Neubildungen enthalten ist, habe ich in zwei Versuchen präparativ eine bestimmte Menge dieser Neubildungen aus Dicalciumferrit dargestellt und untersucht.

### β) Untersuchungen mit Grieß von Dicalciumferrit

Für diese beiden Versuche benutzte ich das für solche Zwecke hergestellte Grießmaterial, um die Möglichkeit zu haben, die Neubildungen vom unverbrauchten Anhydrid durch Sedimentation zu trennen; außerdem wandte ich größere Mengen an. Ich schüttelte je 10 g Dicalciumferrit mit 300 $cm^3$ Lösung unter Zusatz von 20 g Sand während einer Versuchsdauer von 150 Tagen bei 20°. Als Ausgangskonzentrationen benutzte ich gesättigtes Kalkwasser und halbgesättigtes Kalkwasser (Konzentration 600 mg CaO/Ltr).

Nachdem ich nach Beendigung des Schüttelns die Gläser aus dem Schüttelapparat entfernt und dem Sand und den unverbrauchten groben Grießen Gelegenheit gegeben hatte, sich abzusetzen, befanden sich die Neubildungen als ziemlich dichte Suspension von hellbrauner Farbe in der Lösung. Nachdem die Gläser ein Woche ruhig gestanden hatten, war jedoch nur noch eine vollkommen weiße Substanz in der Lösung suspendiert, während sich darunter noch ein brauner Körper — durch den Sand abgeriebene Ausgangssubstanz — weitgehend abgesetzt hatte. Das Aussehen der Gläser zu diesem Zeitpunkt zeigt Abb. 3. Mit I ist in der Abbildung — und auch in der folgenden Tabelle 7 — der Versuch mit gesättigtem Kalkwasser bezeichnet, mit II der mit halbgesättigtem Kalkwasser als Ausgangslösung.

Die Neubildungen der weißen Schicht, die ja allein frei von unzersetzten Resten der Ausgangssubstanz waren, wurden zunächst, ebenso wie die Lösung, analysiert. Zur Analyse entnahm ich aus der weißen Schicht eines jeden Versuchsglases 75 $cm^3$ der Suspension, homogenisierte die Flüssigkeit durch

Umschütteln in einem kleineren Glase und analysierte dann in folgender Weise: Zunächst trennte ich von den 75 $cm^3$ Suspension 25 $cm^3$ ab, filtrierte kohlensäurefrei durch ein Cellafilter und bestimmte

**Abb. 3**

im Filtrat durch Titration den gelösten Kalk. Die restlichen 50 $cm^3$ der Lösung machte ich sauer und bestimmte gravimetrisch in bekannter Weise Eisenoxyd und Calciumoxyd. Damit kannte ich den gesamten Kalkgehalt von Lösung und Neubildungen zusammen und den Kalkgehalt der Lösung allein, konnte mir also nach Umrechnung auf das Ausgangsvolumen den Kalkgehalt der Lösung und die Zusammensetzung der Neubildungen errechnen.

Ich wählte diese Differenzmethode für alle Versuche, bei denen die Neubildungen analysiert wurden, obwohl die Analysenfehler bei diesem Verfahren gegenüber einer direkten Analyse wesentlich größer sind, weil eine Gewinnung der Neubildungen durch einfaches Filtrieren — etwa über ein Cellafilter — und nachfolgendes Auswaschen unmöglich ist, da es keine Waschflüssigkeit gibt, die die restlich anhaftende Kalklösung entfernt, ohne die Neubildungen zu zersetzen. Man bekäme also einen Fehler, der auf jeden Fall erheblich größer ist, als selbst die ungünstigste Fehlerkombination bei Be-

nutzung der Differenzmethode. Andererseits hätte man aus dem Trockenverlust des unausgewaschenen Niederschlags die Menge der ihm anhaftenden Flüssigkeit bestimmen und — wie es in der Arbeit von H. Kühl und T. Wang[44]) beschrieben ist — den in dieser Flüssigkeitsmenge enthaltenen gelösten Kalk vom getrockneten Niederschlag in Abzug bringen können. Diese Methode scheitert jedoch an der durch die Kohlensäureempfindlichkeit der Neubildungen bedingten Schwierigkeit beim Trocknen insofern, als mir im günstigsten Falle einige hundert Milligramm Neubildungen zur Analyse vorlagen, während Kühl und Wang über mehrere Gramm verfügten.

Die Ergebnisse der Analysen der beiden Versuche sind sowohl, bezogen auf 75-cm³-Lösung, als auch umgerechnet auf 1 Liter Flüssigkeit, in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

| | I | II |
|---|---|---|
| 1. Ausgangslg. mg CaO/Ltr. . | 1239 | 600 |
| 2. mg CaO/75 cm³ | 92.9 | 45.0 |
| 3. Endlg. mg CaO/Ltr. . . . . | 1005 | 1100 |
| 4. mg CaO/75 cm³ | 75.5 | 82.5 |
| Neubildung., mg i. 75 cm³: | | |
| 5. CaO . . . . . | 179.9 | 62.6 |
| 6. $Fe_2O_3$ . . . . . | 149.3 | 62.3 |
| 7. Molverhältnis CaO : $Fe_2O_3$ der Neubildungen . . . | 3·4 : 1 | 2·9 : 1 |

Aus den Zahlen geht hervor, daß bei beiden Versuchen die Endkonzentration der Lösung (Zeile 3) dicht an der Beständigkeitsgrenze des Tetracalciumferrithydrats von 1060 mg CaO/Ltr. liegt; bei dem Versuch mit gesättigtem Kalkwasser ist der Grenzwert etwas unterschritten, bei dem mit halbgesättigtem Kalkwasser dagegen ist die Lösungskonzentration etwas zu hoch, jedoch liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze, weil ja analytisch die Kalkmenge in nur 25 cm³ ermittelt wurde.

Aus dem Molverhältnis der Neubildungen (Zeile 7) geht hervor, daß bei dem Versuch I mit gesättigtem

Kalkwasser als Ausgangslösung ohne Zweifel ein Tetracalciumferrithydrat in den Neubildungen entstanden ist, denn ein kalkreicheres Ferrithydrat gibt es nach meinen Versuchen zur Synthese von Calciumferrithydraten nicht, und beim Vorliegen einer Triverbindung oder eines noch kalkärmeren Hydrats als kalkreichster Komponente könnte das Molverhältnis nicht über 3 : 1 liegen.

Bei dem Versuch mit halbgesättigtem Kalkwasser haben die Neubildungen nur das Molverhältnis 2.9 : 1, das Vorliegen einer Triverbindung als kalkreichstem Bestandteil ist also möglich, wenn auch, nach der Konzentration der Lösung zu urteilen, sehr unwahrscheinlich. Um das Vorliegen der Tetraverbindung auch hier zu bestätigen, machte ich von den weißen Neubildungen des Versuchs II eine Debye-Aufnahme und verglich sie mit den Diagrammen der synthetisch hergestellten Ferrithydrate.

Die Aufnahme wurde in derselben Weise ausgeführt und ausgemessen, wie die der synthetischen Präparate und die gemessenen Linienabstände wurden in d(h, k, l)-Werte umgerechnet. In Tabelle 8 sind diese Werte den d-Werten der Diagramme der beiden synthetischen Ferrithydrate, I = 4 CaO · $Fe_2O_3$ · (14 $H_2O$) und II = 4 CaO · $Fe_2O_3$ · (7 $H_2O$) gegenübergestellt. Wie man sieht, stimmt die Aufnahme der Neubildungen mit der Aufnahme des synthetischen Präparats 4 CaO · $Fe_2O_3$ · (7 $H_2O$) überein; dieses Ferrithydrat war also in den Neubildungen enthalten.

Nach dem Ergebnis dieser Röntgenaufnahme kann man also zunächst feststellen, daß tatsächlich sowohl durch Aneinanderlagerung von Calciumhydroxyd und Eisenhydroxyd, wie auch durch Wasseranlagerung an anhydrisches Dicalciumferrit ein und dasselbe Tetracalciumferrithydrat darstellbar ist. Berücksichtigt man, daß der Konzentrationspunkt 1060 mg CaO Ltr. die untere Beständigkeitsgrenze eines Tetracalciumferrithydrats ist, und daß die Farbe der Neubildungen dieser beiden Versuche rein weiß war, so muß man weiter schließen, daß die zweite Hydratphase, die den Punkt 1060 mg CaO/Ltr. bestimmt, ein kalkarmes Ferrithydrat ist, denn wäre in den Neubildungen Eisenhydroxyd enthalten gewesen, so hätten sie nicht weiß sein können. Über

Tabelle 8

| Präparat I | | Neubildungen | | Präparat II | |
|---|---|---|---|---|---|
| d | I | d | I | d | I |
| 5.082 | ss | | | | |
| | | 4.446 | st | 4.426 | st |
| 3.873 | sst | | | | |
| | | | | 3.319 | s |
| | | 3.148 | st | 3.133 | st |
| 2.931 | sst | | | | |
| | | 2.805 | st | 2.799 | st |
| 2.723 | st | | | | |
| | | 2.576 | st | 2.588 | sst |
| 2.477 | s | | | 2.477 | s |
| 2.333 | sst | | | | |
| | | 2.312 | st | 2.291 | st |
| 2.203 | ss | | | | |
| | | 2.178 | ss | | |
| 2.123 | m | | | | |
| | | 2.051 | st | 2.046 | st |
| 2.009 | ss | | | | |
| | | | | 1.995 | m |
| | | | | 1.910 | st |
| 1.932 | s | | | | |
| 1.820 | s | | | | |
| | | | | 1.778 | m |
| | | 1.762 | s | 1.750 | m |
| 1.695 | sst | 1.695 | sst | 1.683 | sst |
| 1.652 | st | | | | |
| | | 1.592 | ss | 1.603 | ss |
| | | | | 1.581 | s |
| 1.549 | m | | | | |
| 1.479 | s | 1.489 | ss | 1.479 | s |
| 1.466 | s | | | | |
| | | | | 1.442 | s |
| 1.400 | s | 1.419 | ss | 1.413 | s |
| 1.368 | s | | | 1.368 | ss |
| | | 1.349 | ss | 1.349 | ss |
| | | 1.288 | ss | 1.309 | ss |
| 1.202 | ss | | | 1.208 | ss |
| | | | | 1.172 | ss |
| | | 1.156 | s | 1.159 | ss |
| | | 1.127 | ss | 1.138 | s |
| 1.107 | s | | | | |
| 1.096 | s | | | | |
| 1.059 | ss | 1.047 | ss | 1.057 | s |
| 1.038 | ss | | | | |
| | | 1.033 | s | 1.028 | s |
| | | | | 1.012 | s |
| 0.966 | ss | | | | |
| 0.931 | ss | | | | |
| | | 0.863 | s | 0.863 | s |
| | | | | 0.847 | s |
| | | | | 0.813 | ss |
| | | 0.805 | ss | 0.805 | ss |

die Natur dieses kalkarmen Ferrithydrats läßt sich aber vorläufig nur die Aussage machen, daß es röntgenographisch amorph gewesen sein muß, denn wäre es kristallin gewesen, so müßten ihm entsprechende Linien im Röntgendiagramm zugeordnet sein; das ist aber nicht der Fall.

Hatten die bisher beschriebenen Versuche das Ziel verfolgt, die Gleichgewichtsverhältnisse der sich bildenden hydratischen Verbindungen zu studieren und die Zusammensetzung der am Gleichgewicht beteiligten Phasen zu ermitteln, so sollten die nunmehr zu besprechenden weiteren Versuche mit grießigem Ausgangsmaterial mir die Möglichkeit bieten, den Hydratationsvorgang als Oberflächenreaktion zu studieren, wie das für die Auswertung meiner Ergebnisse in zementwissenschaftlicher Hinsicht erforderlich erschien. Darum habe ich bei den folgenden Versuchen den Sandzusatz zum Reaktionsgemisch aus Grieß und Flüssigkeit fortgelassen, um damit den Abrieb am reagierenden Grießkorn auf ein Minimum herabzusetzen.

Für diese Versuche wandte ich eine Menge von 1 g des Grießes als Ausgangssubstanz an und schüttelte sie mit 75 $cm^3$ der Reaktionsflüssigkeit (Wasser oder Kalkwasser) bis zu einer Versuchsdauer von 30 Tagen.

Beim Behandeln des Grießes mit reinem Wasser zeigte sich schon äußerlich, daß der Reaktionsverlauf außerordentlich träge war. Selbst nach einigen Tagen des Schüttelns waren äußerlich bemerkbare Veränderungen nicht vor sich gegangen. Nach Ablauf von 7 Tagen konnte ich nur wenige Milligramm der Neubildungen gewinnen und auch nach 14 Tagen betrug die Menge der Neubildungen erst knapp 12 mg. Da trotz des Fehlens des Sandes doch ein Abrieb der in Bewegung befindlichen Grießkörner in Rechnung zu stellen war, so ist es klar, daß bei einem so trägen Reaktionsablauf auch bei längerer Ausdehnung der Versuche auf Ergebnisse von Wichtigkeit nicht zu rechnen war. Ich habe daher diese Versuche bereits nach 14 Tagen abgebrochen und beschränke mich darauf, über meine analytischen Untersuchungen folgende Mitteilungen zu machen:

Das reine Wasser hat während der Versuchsdauer der Bodensubstanz ganz geringe Kalkmengen entzogen; es betrug nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen die Kalkkonzentration 40 mg CaO/Ltr.; nach den früheren Beobachtungen kann mit einem Kalkwasser so geringer Konzentration irgendein Ferrithydrat nicht im Gleichgewicht sein. Um so merkwürdiger ist es, daß in den untersuchten Neubildungen, die von hellbrauner Farbe waren, ein Molverhältnis von Kalk zu Eisenoxyd gefunden wurde, das zwischen 2.4 : 1 und 3.7 : 1 schwankte, in allen Fällen aber über 2 : 1 lag. Hieraus ergibt sich, daß die Neubildungen, mögen sie auch zu einem erheblichen Teil aus Abrieb bestanden haben, doch ein kalkreiches Calciumferrithydrat enthalten haben müssen, und da als solches lediglich das Tetracalciumferrithydrat in Frage kommt, so deuten die Versuche dieser Gruppe trotz der minimalen Substanzausbeute und trotz der geringen Kalkwasserkonzentration doch auf eine — wenn auch wohl nur vorübergehende — Bildung von Tetracalciumferrithydrat hin. Es würde dies für eine ganz besonders ausgesprochene Bildungsneigung dieses Stoffes sprechen, und wir würden es hier mit einer Erscheinung zu tun haben, die in einer vollkommenen Parallele mit Beobachtungen von G. Assarsson[49]) und E. P. von Polheim[50]) an Calciumaluminathydraten stände.

Nachdem ich mit reinem Wasser keine nennenswerte Einwirkung auf die Grieße des Dicalciumferrits hatte erzielen können, studierte ich nunmehr die Einwirkung des gesättigten Kalkwassers. Im Vergleich zum reinen Wasser zeigte das Kalkwasser eine lebhaftere Einwirkung auf die Grießsubstanz; der Substanzumsatz des Bodenkörpers war aber auch hier gering, denn selbst nach Ablauf von 30 Tagen konnte ich nur etwa 50 mg Neubildungen erhalten.

Während der Versuchsdauer von 30 Tagen ging die Konzentration des Kalkwassers von 1260 mg CaO/Ltr. (Sättigung) auf 928 mg CaO/Ltr. herab. Wenn sich auch nur annähernd ein Gleichgewicht eingestellt hätte, so hätte die Theorie eine Endkonzentration des Kalkwassers von 1060 mg CaO/Ltr. gefordert, denn es hätte sich ein Bodenkörper aus

dem kalkreichsten und dem nächst kalkärmeren Calciumferrithydrat bilden müssen. Daß die Kalkkonzentration unter den theoretischen Wert herabgeht, ist wiederum ein Zeichen dafür, daß das Tetracalciumferrithydrat eine äußert starke Kristallisationsneigung besitzt und primär auch noch in Systemen entsteht, deren Kalkkonzentration der flüssigen Phase unterhalb seiner Beständigkeitsgrenze liegt.

Die Neubildungen, die ich zu verschiedenen Zeiten zwischen 7 und 30 Tagen untersuchte, zeigten sehr hellbraune Farbe und enthielten auf 1 Mol Eisenoxyd 3.0 bis 3.6 Mol Kalk, eine Beobachtung, die mit der Theorie in Einklang steht, aber wiederum auf eine bevorzugte Bildung von Tetracalciumferrithydrat hindeutet.

Schließlich habe ich auch die Einwirkung von halbgesättigtem Kalkwasser auf Dicalciumferritgrieß studiert. Zunächst fiel mir auf, daß die Reaktion offensichtlich schneller vor sich ging, als bei den vorhergehenden Versuchen mit Wasser und mit gesättigtem Kalkwasser. Die analytische Untersuchung zeigte, daß schon nach 7 Tagen 6.1 % des Ausgangsmaterials reagiert hatten und daß diese Menge nach 30 Tagen auf 8.2 % anstieg. Dem entspricht es, daß ich nach 7 Tagen 51 mg und nach 30 Tagen 68 mg Neubildungen gewinnen konnte.

Es ist gewiß auffallend, daß einer reagierenden Substanzmenge von 6.1 % nach 7 Tagen nur eine solche von 8.2 % nach 30 Tagen gegenübersteht, denn solange der absolute Verbrauch an Ausgangssubstanz gering blieb, hätte man annehmen dürfen, daß der Umsatz der Substanz mit der Reaktionsflüssigkeit wenigstens annähernd proportional der Zeit fortschreiten würde. Tatsächlich hat aber die Reaktion mit fortschreitender Zeit offensichtlich eine außerordentlich starke Hemmung erfahren; diese Hemmung, die sich in ähnlicher Weise auch bereits bei den Versuchen mit Kalkwasser gezeigt hatte, kann wohl keinen anderen Grund haben, als das sich das reagierende Korn allmählich mit einer schützenden Hülle umgab. Diese Beobachtung scheint demnach Erfahrungen zu bestätigen, die in

ganz ähnlicher Weise bereits von Bogue und Lerch[15]) gemacht wurden.

Bei der Analyse der abgeschiedenen Neubildungen fand ich, daß das Verhältnis von Kalk zu Eisenoxyd zwischen 2.9 : 1 und 3.5 : 1 lag. Trotz der geringen Konzentration der Ausgangsflüssigkeit hat also auch hier eine verhältnismäßig intensive Bildung von Tetracalciumferrithydrat stattgefunden.

Die Analysendaten, die ich bei Untersuchung der Reaktionslösung und der Neubildungen erhalten habe, gestatten mir, auch einige Schlüsse auf den Substanzverlust des Bodenkörpers zu ziehen. Ich konnte feststellen, daß der Bodenkörper, trotzdem er — als Dicalciumferrit — von Haus aus weniger Kalk als Eisenoxyd enthielt (41.25 % CaO und 58.75 % $Fe_2O_3$), dennoch wesentlich mehr Kalk an die Lösung und die Neubildungen abgegeben hatte als Eisenoxyd; es hat also gewissermaßen die Extraktion eines kalkreichen Anteils unter Zurücklassung eines kalkarmen Restkörpers stattgefunden; das Molekül hat nicht als Ganzes reagiert, sondern ist nur mit einem Teilkomplex in den Hydratationsprozeß eingegangen.

Diese Feststellung legt es nahe, anzunehmen, daß dieses Verhalten des anhydrischen Dicalciumferrits durch die Eigenart seines Gitters bedingt ist. Man braucht sich ja nur eine Gitterstruktur vorzustellen, bei der Komplexe aus einem Eisenoxydmolekül und 4 Kalkmolekülen vorgebildet und zwischen ihnen die überschießenden Eisenoxydmoleküle eingelagert sind, um zu verstehen, daß dem Dicalciumferrit eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von Tetracalciumferrithydrat innewohnt.

Nimmt man dann weiter an, daß solchermaßen „vorgebildetes Tetracalciumferrit" in Lösung geht und sich hier hydratisiert, so muß sich um das reagierende Korn herum allmählich eine Hülle eines kalkarmen Restkörpers bilden, und zwar eine Hülle, die in irgendeiner Weise ebenfalls Wasser aufnehmen und dieses entweder chemisch oder adsorptiv binden wird. Damit hätte man dann auch ohne weiteres eine Erklärung für die ausgesprochene Neigung der reagierenden Substanz zur Ausbildung von Gelhüllen, wie sie nicht nur von mir, sondern auch von Bogue und Lerch[15]) beobachtet wurde.

Wenn es sich bei diesen Vorstellungen auch noch um eine vielleicht etwas gewagte Theorie handelt, so mag doch daran erinnert werden, daß H. Kühl und T. Wang[44]) zu ganz ähnlichen Vorstellungen über den Hydratationsvorgang am Tricalciumsilikatmolekül gelangten, und daß die spätere Forschung über den Bau des Tricalciumsilikatmoleküls diesen Vorstellungen eine starke Stütze gegeben hat.

### c) Schüttelversuche mit Tetracalciumaluminatferrit

Von der Verbindung $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ wissen wir bereits aus älteren Untersuchungen, daß sie verhältnismäßig lebhaft mit Wasser reagiert, konnten doch beispielsweise Bogue und Lerch[15]) bei einer Versuchstemperatur von 30° in relativ kurzer Zeit den restlosen Umsatz einer bestimmten Menge des Tetracalciumaluminatferrits erreichen.

Diese gegenüber dem Dicalciumferrit bei weitem größere Reaktionsfähigkeit des Tetracalciumaluminatferrits legte es nahe, für die Untersuchung der Hydratation dieser Verbindung einen vereinfachten Arbeitsplan zu Grunde zu legen und entweder auf die Versuche mit Feinmehl oder auf die Versuche mit Grießmaterial zu verzichten. Hätten mir auch Versuche mit Feinmehl wahrscheinlich in sehr kurzer Zeit Auskunft über die hydrolytischen Gleichgewichte gegeben, die sich bei der Hydratation von Tetracalciumaluminatferrit einstellen, so schienen solche Versuche doch weniger geeignet, um Einblicke auch in den für die Zementerhärtung sehr wichtigen Mechanismus des Reaktionsablaufes zu gewähren. Ich wählte daher als Arbeitsverfahren die etwas langwierigere, aber darum eine bessere wissenschaftliche Ausbeute versprechende Ausführung von Schüttelversuchen mit Grießmaterial als Ausgangssubstanz, wobei ich mich der Erwartung hingab, daß bei einigermaßen langer Ausdehnung der Versuche auch die Feststellung des hydrolitischen Gleichgewichts, dem die Reaktion zustrebt, möglich sein müsse.

Die Ausführung der Versuche war die gleiche, wie die der entsprechenden Versuche mit Dicalciumferrit. Es kamen jeweils 1 g Ausgangssubstanz und 75 $cm^3$ Lösung in Anwendung; mit jeder der drei

Ausgangslösungen, gesättigtem Kalkwasser, halbgesättigtem Kalkwasser und Wasser, führte ich Versuche mit steigenden Reaktionszeiten zwischen 7 und 270 Tagen aus.

Bei den Versuchen zeigte sich schon während des Schüttelns, daß die Substanz viel lebhafter reagierte als das Dicalciumferrit; besonders wiesen die Versuche mit Wasser, in vollkommenem Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen mit Dicalciumferrit, schon nach 7 Tagen eine dichte Suspension von Neubildungen auf, die hellbraune Farbe hatte; die Neubildungen der Versuche mit gesättigtem Kalkwasser zeigten sich durchweg als gelbe bis hellbraune Suspension, während mit halbgesättigtem Kalkwasser etwas stärker braun gefärbte Stoffe entstanden. Bemerkenswert war, daß selbst nach einer Versuchsdauer von 270 Tagen die Ausgangssubstanz nicht restlos aufgebraucht worden war.

Nach Beendigung des Schüttelns wurde der Inhalt der Gläser in der beim Dicalciumferrit beschriebenen Weise analysiert. Von den Ergebnissen, die hierbei erhalten wurden, sind zunächst die Endkonzentrationen der Lösungen von Interesse; ich habe diese Zahlen umgerechnet auf 1 Liter Lösung, in Tabelle 9 zusammen mit den Schüttelzeiten eingetragen und habe die Veränderung der Lösungskonzentrationen mit der Reaktionszeit in Abb. 4 in 3 Kurven graphisch dargestellt.

Tabelle 9

| Schüttel-dauer i. Tagen | Endkonzentrationen der Versuche mit: | | |
|---|---|---|---|
| | Gesättigtem Kalkwasser | Halb-gesättigtem Kalkwasser | Wasser |
| Beginn | 1241 | 600 | 0 |
| 7 | 762 | 576 | 520 |
| 14 | 582 | 562 | 526 |
| 30 | 644 | 560 | 542 |
| 90 | 644 | 642 | 497 |
| 270 | 630 | 633 | 640 |

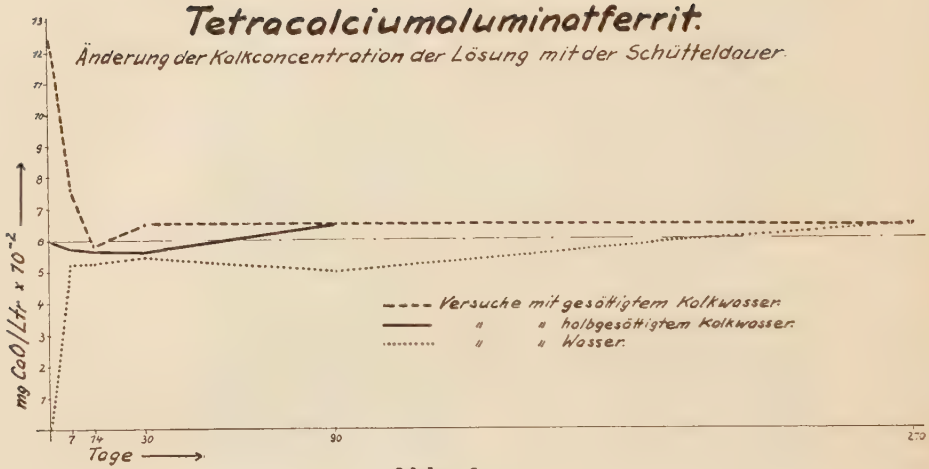


**Abb. 4**

Aus der Tabelle und dem Kurvenbild erkennt man zunächst, daß alle drei Versuchsreihen nach 270 Tagen dieselbe Endkonzentration von (rund) 640 mg CaO/Ltr. erreicht haben. Da diese Konzentration sowohl von oben als auch von unten her erreicht wurde, darf man annehmen, daß sie das Kennzeichen eines Gleichgewichts ist. Das gilt um so mehr, als bei dem Versuch mit gesättigtem Kalkwasser während einer Beobachtungsdauer von 240 Tagen keine Änderung dieser Konzentration eintrat.

Diese Feststellung ist bemerkenswert, weil — wie schon angeführt wurde — auch bei diesen Versuchsreihen die Ausgangssubstanz niemals ganz aufgebraucht war. Trotz ihres an sich lebhaften Reaktionsvermögens kann sie also nach Ablauf einer bestimmten Zeit auf die Einstellung des Gleichgewichts keinen merkbaren Einfluß mehr ausgeübt haben; ihr Reaktionsvermögen muß demnach verschwunden oder unwirksam geworden sein, und das legt die Vermutung nahe, daß wir es auch hier wieder mit Hüllenbildung um das reagierende Korn zu tun haben.

Aus den Analysen der Neubildungen konnte ich feststellen, daß der Bodenkörper bei allen Versuchsreihen vorzugsweise aluminatische Anteile abge-

geben hatte. So fand ich beispielsweise bei den Versuchen mit gesättigtem Kalkwasser nach 90 Tagen 53 % des im Bodenkörper ursprünglich vorhandenen Aluminiumoxyds in den Neubildungen, dagegen nur 15 % des Eisenoxyds; bei dem entsprechenden Versuch mit halbgesättigtem Kalkwasser waren 30 % des Aluminiumoxyds und 9 % des Eisenoxyds in die Suspension gegangen. Daraus kann man vermuten, daß die Verarmung des Bodenkörpers an aluminatischen Bestandteilen und somit das Zurückbleiben einer eisenoxydreichen Außenschicht die Ursache für die Entstehung einer Gelhülle und damit für das Abklingen der Reaktion ist, und daß also wiederum die Ausbildung einer das Korn umhüllenden Schutzschicht von gelförmigen Eisenverbindungen den Reaktionsablauf kennzeichnet.

Da wir nach dem Gesagten annehmen können, daß die Lösungskonzentration von 640 mg CaO/Ltr. einen Zustand bezeichnet, der einem Gleichgewicht praktisch gleich zu achten ist, so können wir auch aus den Analysendaten der Versuche mit 270tägiger Dauer unter Zuhilfenahme der Gibbs'schen Phasenregel eine Aussage darüber machen, welche einzelnen Hydratphasen untereinander und mit einem Kalkwasser dieser Konzentration im Gleichgewicht sein müssen.

Zunächst steht fest, daß am Gleichgewicht 3 Hydratphasen beteiligt sein müssen. Da keinerlei Anhaltspunkte dafür vorhanden sind, daß sich ein Hydrat gebildet haben könnte, das neben Calciumoxyd sowohl Aluminiumoxyd als auch Eisenoxyd enthält — schon das stark zu Gunsten des Aluminiumoxyds verschobene Molverhältnis dieser beiden Oxyde in den Neubildungen spricht gegen die Annahme einer solchen quaternären Verbindung —, so kommen entweder 2 Calciumaluminathydrate neben einem Ferrithydrat oder 2 Ferrithydrate neben einem Aluminathydrat in Frage, wobei die freien Hydroxyde des Aluminiums und des Eisens jeweils einzuschließen sind.

Nun sind wir über die Gleichgewichtsverhältnisse der Calciumaluminathydrate durch die Untersuchungen von E. P. von Polheim[50]) unterrichtet.

Ihr ist zu entnehmen, daß mit einem Kalkwasser mit 640 mg CaO/Ltr. nur das Tricalciumaluminathydrat im Gleichgewicht sein kann. Damit ist gesagt, daß am Gleichgewicht der Hydratationsprodukte des Tetracalciumaluminaferrits neben dem Tricalciumaluminathydrat zwei ferritische Hydrate beteiligt sein müssen.

Daß sich unter diesen ferritischen Hydraten nicht das Tetracalciumferrithydrat befindet, ergibt sich wieder aus der Kalkkonzentration in der flüssigen Phase: Das Tetracalciumferrithydrat unterliegt der Hydrolyse, wenn die Konzentration des Kalkwassers unter 1060 mg CaO/Ltr. herabgeht, kann also nicht mit einem Kalkwasser mit 640 mg CaO/Ltr. im Gleichgewicht sein. Demnach kommen nur kalkärmere Verbindungen oder freies Eisenhydroxyd für das Gleichgewicht in Betracht.

Über die Art dieser Verbindungen lassen sich einige Aussagen auf Grund der Analysendaten machen, die ich bei der Untersuchung der Neubildungen erhielt. Diese Analysendaten sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß die analytisch erfaßten Mengen der Neubildungen keinen Rückschluß auf den tatsächlichen Umsatz der untersuchten Reaktion zulassen. Bei der langen Versuchsdauer ist nämlich ein Teil des grießförmigen Ausgangsmaterials so fein zerrieben worden, daß ich nur durch eine längere Sedimentation einen Teil der Neubildungen von diesem Abrieb befreien konnte. Dadurch wurde die überstehende Flüssigkeit naturgemäß auch ärmer an Neubildungen und ich konnte nur einen Teil derselben für die Analyse gewinnen.

An Hand der Analysenwerte habe ich nun ausgerechnet, welche Kalkmengen in den Neubildungen auf 1 Mol Eisenoxyd entfallen, wenn man dem in den Neubildungen enthaltenen Aluminiumoxyd jeweils 3 Mol Kalk zuordnet (Spalte 8).

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, kommen bei dem Versuch mit gesättigtem Kalkwasser 0.3 Mol Kalk auf 1 Mol Eisenoxyd; bei dem Versuch mit reinem Wasser ist das entsprechende Molverhältnis 0.1 : 1. Daraus muß man folgern, daß die eine den

Tabelle 10

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ausgangslösung mg CaO/Ltr. | Endlösung mg CaO/Ltr. | Neubildungen | | | | | |
| | | Mengen i. 75 cm³ | | | Molverhältnis | | |
| | | CaO | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO : ($Al_2O_3$ + $Fe_2O_3$) | $Al_2O_3$ : $Fe_2O_3$ | CaO : $Fe_2O_3$ neben 3 CaO · $Al_2O_3$ |
| 1241 | 630 | 106.8 | 62.2 | 43.0 | 2.2 : 1 | 2.3 : 1 | 0.3 : 1 |
| 0 | 640 | 63.1 | 37.5 | 25.7 | 2.1 : 1 | 2.3 : 1 | 0.1 : 1 |

Punkt 640 mg CaO/Ltr. bestimmende Phase Eisenhydroxyd sein muß. Über die zweite Ferritphase läßt sich dagegen nur sagen, daß sie nicht aus Tetracalciumferrithydrat bestehen kann; es dürfte sich um ein Mono- oder — was wohl noch wahrscheinlicher ist — um ein Dicalciumferrithydrat handeln.

Die Tabelle 9 gibt uns, außer über das entstehende Gleichgewicht, auch Anhaltspunkte über den Reaktionsablauf. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das Tetracalciumaluminatferrit sich offenbar nicht als Ganzes am Hydratationsprozeß beteiligt, sondern daß vorzugsweise aluminatische Bestandteile aus dem Gitter austreten, während ein (wahrscheinlich kalkarmer) ferritischer Rest zurückbleibt, der zur Entstehung einer schützenden Gelhülle Veranlassung gibt.

Darüber hinaus lehrt uns der Gang der Kalkkonzentration in der flüssigen Phase und ihr zeitweise festzustellendes Absinken unter die Gleichgewichtskonzentration, daß sich primär Hydratationsprodukte bilden, die kalkreicher sind als jene, die später das Gleichgewicht bestimmen. Besonders bei den Versuchen mit halbgesättigtem Kalkwasser ist es auffällig, daß die Lösungskonzentration zunächst abfällt, um dann später wieder über den ursprünglichen Wert anzusteigen, aber auch die Lösungskonzentration der Versuche mit gesättigtem Kalkwasser fällt zunächst (nach 14 Tagen) auf 582 mg CaO/Ltr. ab, um dann erst durch Anstieg die Konzentration 640 mg CaO/Ltr. zu erreichen. Offenbar handelt es sich hier um die bevorzugte Bildung des Tetracalciumaluminathydrats auch im Gebiet derjenigen Kalkwasserkonzentrationen, in denen das Hydrat instabil ist, wie sie zuerst von G. Assarsson[49]) beobachtet und jüngst auch von E. P. von Polheim[50]) bestätigt wurde. Anscheinend besitzt auch das Tetracalciumferrithydrat die gleiche bevorzugte Bildungstendenz; seine im ersten Teil beschriebene verhältnismäßig leichte Bildung bei einer Fällung der gemischten Chloride und der Reaktionsablauf bei der Hydratation des Dicalciumferrits sprach jedenfalls für diese Annahme.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Beobachtungen, die ich über den Hydratationsvorgang

des Tetracalciumaluminatferrits machte, nicht ohne weiteres auf den Hydratationsprozeß des Portlandzements übertragen werden können, denn dort haben wir es wegen der nebenhergehenden Hydrolyse des Tricalciumsilikates mit einem System zu tun, in welchem die Kalkkonzentration in der flüssigen Phase nicht unter die Sättigung des Kalkwassers herabgeht. Aus dem großen Angebot an Kalkhydrat im erhärtenden Portlandzement und aus der Tatsache, daß das Tetracalciumaluminathydrat und das Tetracalciumferrithydrat in viel glatterer Reaktion entstehen als die kalkärmeren Hydrate, muß man schließen, daß die Endprodukte der Hydratation der anhydrischen Verbindung im Mörtelbett des Portlandzements ausschließlich die Tetraverbindungen, also das Tetracalciumaluminathydrat und das Tetracalciumferrithydrat sein können.

In dem Kalkverbrauch, der mit der Bildung dieser beiden kalkreichen Hydrate verknüpft ist, haben wir vielleicht auch den Schlüssel für die beschleunigende Wirkung, die die Gegenwart von Tetracalciumaluminatferrit nach F. O. Anderegg und D. S. Hubbel[18]) auf den Hydratationsprozeß des Tricalciumsilikats ausübt.

### d) Schüttelversuche mit Monocalciumferrit

Um der Vollständigkeit halber auch noch zu untersuchen, ob sich das Monocalciumferrit beim Schütteln mit Wasser und Kalkwasser ebenso indifferent verhält, wie nach älteren Beobachtungen in einer plastischen Mörtelmasse, führte ich auch mit dieser Verbindung einige Schüttelversuche durch.

Der Ansatz der Versuche war der gleiche wie bei den Grießversuchen mit Dicalciumferrit; als Lösungen benutzte ich Wasser, halbgesättigtes und gesättigtes Kalkwasser; zu jedem Versuche fügte ich außerdem 10 g Sand hinzu, um die Reaktionsbedingungen so günstig wie möglich zu gestalten.

Nach einer Schütteldauer von einem Monat konnte ich noch keinerlei äußere Veränderungen an den Schüttelgläsern wahrnehmen. Erst nach 3 Monaten zeigten sich die ersten Neubildungen, deren Menge aber bei allen Versuchen unterhalb

10 mg blieb. Da es sich hierbei zweifellos im wesentlichen um Abrieb handelte und da auch die Reaktionslösungen keine nennenswerten Änderungen ihrer Kalkkonzentration zeigten, so kann ich feststellen, daß das Monocalciumferrit eine gegen Wasser und wäßrige Kalklösungen praktisch indifferente Verbindung ist.

## III. Zusammenfassung

Die von mir ausgeführten Untersuchungen verfolgten das Ziel, festzustellen, ob es hydratische Verbindungen zwischen Eisen-III-hydroxyd und Calciumhydroxyd gibt und ob solche Verbindungen bei der Hydratation wasserfreier Calciumferrite entstehen. Es konnten zwar nicht alle für die Chemie und die Zementwissenschaft wesentlichen Eigenschaften der Calciumferrithydrate ermittelt werden, weil auch bei ihrer Bildung, genau wie bei der der Calciumsilikathydrate und der Calciumaluminathydrate, sich Störungen durch das Auftreten metastabiler oder gelförmiger Produkte zeigten, doch konnten bezüglich ihrer Existenz und ihrer Bedeutung für den Hydratationsvorgang der wasserfreien Calciumferrite folgende Tatsachen festgestellt werden.

1. Es wurde mit Hilfe chemischer und röntgenographischer Mittel gezeigt, daß es möglich ist, zwei Salze der Formel

$$4\,CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O$$

darzustellen. Damit wurde eine Vermutung bestätigt, die I. Pelouze schon im Jahre 1851 ausgesprochen hatte.

2. Es zeigte sich, daß die beiden Formen des Tetracalciumferrithydrats sich im Wassergehalt und in der Struktur unterscheiden. Die eine Verbindung enthält etwa 14, die andere etwa 7 Mol Wasser.

3. Als Hydratationsprodukte des Dicalciumferrits und des Tetracalciumaluminatferrits konnten zwei Calciumferrithydrate nachgewiesen werden, die beide weiße Farbe haben und deren Beständigkeitsbereiche in Berührung mit Kalkwasser durch die Calciumhydroxydkonzentrationen der Lösung von 640 mg CaO/Ltr. und von 1060 mg CaO/Ltr. abgegrenzt sind.

4. Das oberhalb des Konzentrationspunktes 1060 mg CaO/Ltr. beständige Hydrat wurde auf chemischem und röntgenographischem Wege als Tetracalciumferrithydrat erkannt.

5. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß dieses Hydrat stark bildungsbegünstigt ist und von der anhydrischen Verbindung ausgehend auch noch in Lösungen entsteht, deren Calciumhydroxydkonzentration weit unter der hydrolytischen Grenzkonzentration liegt.

6. Zwischen den Konzentrationen 1060 mg CaO/Ltr. und 640 mg CaO/Ltr. ist ein Hydrat beständig, dessen Formel nicht ermittelt werden konnte.

7. Unterhalb der Konzentration von 640 mg CaO/Ltr. ist kein Calciumferrithydrat mit der Lösung im Gleichgewicht; es tritt Hydrolyse unter Bildung von freiem Eisenhydroxyd ein.

8. Bei der Hydratation des Dicalciumferrits stellt sich die Lösungskonzentration von 1060 mg CaO/Ltr. ein, es entstehen die beiden genannten Calciumferrithydrate.

9. Bei der Hydratation des Tetracalciumaluminatferrits stellt sich die Lösungskonzentration von 640 mg CaO/Ltr. ein. Die Endprodukte der Hydratationsreaktion sind: Das kalkärmere Ferrithydrat, Eisenhydroxyd und Tricalciumaluminathydrat.

10. Versuche mit Monocalciumferrit zeigten, daß diese Verbindung gegen Wasser und Kalkwasser praktisch reaktionslos ist.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zementtechnischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kühl, meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir Gelegenheit zur Ausführung der Arbeit gab und stets lebhaften Anteil nahm an ihrem Werden und ihrer Vollendung.

## Literaturverzeichnis


1. R. B. Sosman and H. F. Merwin, Journ. Wash. Acad. Sci. **6,** 532 (1916).
2. M. Grünwald, Diss. (Frankfurt a. M. 1926).
3. S. Nagai and K. Asaoka, Journ. Soc. Chem. Ind., Japan [Suppl.] **33,** 190 (1930).
4. W. C. Hansen, L. T. Brownmiller and R. H. Bogue, Journ. Am. Chem. Soc. **50,** 396 (1928).
5. S. Solakolu, Zement **21,** 301 (1932).
6. G. Haegermann, Zement-Protokoll **1932,** 11.
7. E. Spohn, Diss. (Technische Hochschule, Berlin 1932).
8. A. H. White, Ind. and Eng. Chem. **1,** 5 (1905).
9. E. Emley, Trans. Am. Ceram. Soc. **1915,** 720.
10. S. Nagai and G. Sawayama, Journ. Soc. Chem. Ind., Japan **37,** Nr. 5 (1934).
11. H. Le Chatelier, C. r. **94,** 13 (1882).
12. A. E. Törnebohm, Tonind.-Z. **31,** 1148 (1897).
13. H. Kühl und R. Rasch, Zement **20,** 812 (1931).
14. W. C. Hansen and L. T. Brownmiller, Am. Journ. Sci. **15,** 225 (1928).
15. R. H. Bogue and W. Lerch, Ind. and Eng. Chem. **26,** 837 (1934).
16. W. Lerch, Cement-mill Edition of Concrete **35,** 109 u. 1119 (1929).
17. H. Kühl, Tonind.-Z. **53,** 374 (1929).
18. F. O. Anderegg and D. S. Hubbel, Proc. Am. Soc. Test. Mat. **29,** Teil II (1929), und **30,** Teil II (1930).
19. I. Pelouze, Ann. Chim. Phys. [3], **33,** 5 (1851).
20. H. Le Chatelier, Bull. Soc. Chim. [2], **41,** 377, und **42,** 88 (1884).

    —, Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques (Paris 1904).
21. E. P. Flint and L. S. Wells, Bureau of Standards Journ. of Res. **1934,** 751.
22. H. Kühl und A. Mann, Tonind.-Z. **58,** 862 (1934).
23. A. I. P. van den Burgh, Chem. Weekblad **29,** 616 (1932).
24. L. S. Wells, Bureau of Standards Journ. of Res. **1928,** 951.
25. H. Lafuma, Recherches sur les aluminates de Calcium (Paris 1932).

26. H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü, Zement **23,** 249 (1934).
27. G. Grube und H. Gmelin, Z. Elektrochemie **26,** 459 (1920).
28. F. Haber, Z. Elektrochemie **7,** 215 (1900).
29. Löw, Z. analyt. Chem. **9,** 463 (1870).
30. I. M. van Bemmelen und Klobbie, Journ. prakt. Chem. **46,** 497 (1892).
31. K. List, Ber. dtsch. chem. Ges. **11,** 1512 (1878).
32. V. Vincent, C. r. **175,** 1233 (1922).
33. H. Forestier et G. Chaudron, C. r. **181,** 509 (1925).
34. H. Borck, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**/IV, 4283 (1909).
35. E. Martin, Chim. et Ind. **11,** 486 (1924) und Monit. Scient. **92,** 100 (1925).
36. W. Lerch and R. H. Bogue, Journ. Phys. Chem. **31,** 1627 (1927).
37. Mc. Intire and Shaw, Soil Sci. **19,** 125 (1925).
38. J. Böhm, Z. Krist. **68,** 567 (1928).
39. W. H. Albrecht, Ber. dtsch. chem. Ges. **61,** 1478 (1929).
40. H. Schwiersch, Chemie der Erde **8,** 252 (1933).
41. E. A. Harrington, Am. Journ. Sci. **13,** 467 (1927).
42. L. Forsén, Zement **22,** 73 (1933).
43. C. R. W. Mylius, Akad. Abhandlung (Åbo 1933).
44. H. Kühl und T. Wang, Zement **21,** 105 (1932).
45. G. R. Levi, Giorn. d. Chim. Ind. e. Appl. **6,** 333 (1924).
46. H. Kühl und H. Berchem, Zement **21,** 547 (1932).
47. F. Kaempfe, Diss. (Leipzig 1934).
48. O. Baudisch und L. A. Welo, Naturwiss. **21,** 593 (1933).
49. G. Assarsson, Z. Anorg. Chem. **200,** 385 (1931).
50. E. P. von Polheim, Diss. (Berlin 1935).

## Lebenslauf

Als Sohn des evangelischen Kaufmanns Arthur Hoffmann wurde ich am 28. Juni 1910 zu Berlin geboren. Von 1916 bis 1921 besuchte ich die Luisenstädtische Oberrealschule, Berlin, anschließend bis 1924 das Realgymnasium zu Oberlangenbielau in Schlesien und trat im Jahre 1924 in das Friedrichsrealgymnasium, Berlin, ein, wo ich 1929 meine Reifeprüfung ablegte. Im Sommer 1929 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Berlin. Hier legte ich im Jahre 1931 den ersten, und im Laufe des Jahres 1933 den zweiten Teil des Verbandsexamens ab. Im November 1933 kam ich in das Zementtechnische Institut der Technischen Hochschule Berlin, wo ich die vorliegende Arbeit anfertigte.

Druck von
A. W. Hayn's Erben
Berlin SW 68

77135